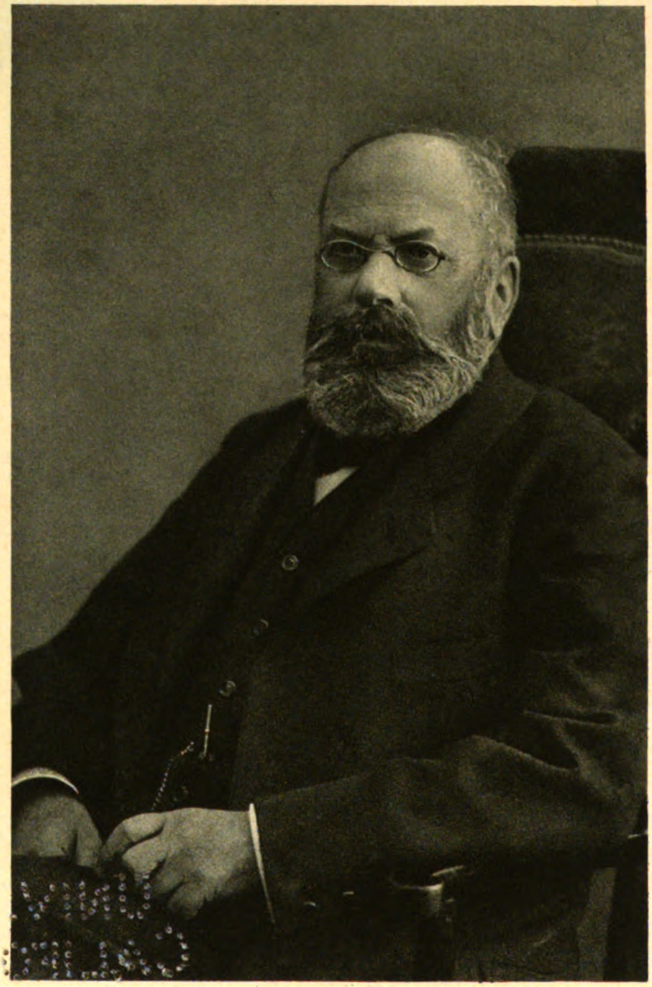


G. Lunge

Lunge-Berl

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Unter Mitwirkung von

D. Aufhäuser, P. Aulich, W. Bachmann, F. Barnstein, W. Bertelsmann, U. F. Blumer, G. Bonwitt, H. Bucherer, K. Dieterich †, C. v. Eckenbrecher, A. Eibner, O. Fallada, F. Frank, M. Gary, E. Gildemeister, L. C. Glaser, E. Graefe, A. Grün, J. Grünwald, H. v. Haasy, E. Haselhoff, A. Havas, W. Herzberg, A. Herzog, E. Heyn, D. Holde, H. Kast, W. Klapproth, K. B. Lehmann, C. J. Lintner, E. v. Lippmann, F. Lohse, H. Ludwig, H. Mallison, E. Marckwald, K. Memmler, J. Messner, G. Meyerheim, W. Moldenhauer, J. Paessler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, E. Ristenpart, A. Schlesinger, K. G. Schwalbe, L. Springer, F. Stadlmayr, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler, A. Zschimmer

herausgegeben von

Ing.-Chem. Dr. **Ernst Berl**

Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie
an der Technischen Hochschule zu Darmstadt

Erster Band

Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage

Mit 291 in den Text gedruckten Figuren
und einem Bildnis

Berlin

Verlag von Julius Springer

1921

Aus dem Vorwort zur sechsten Auflage.

Die drei ersten Auflagen der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ sind von Herrn Dr. Friedrich Böckmann herausgegeben worden. Die vierte und fünfte Auflage wurden von dem einen der jetzigen Herausgeber (G. Lunge) besorgt; weitaus die meisten Abschnitte dieser beiden Auflagen wurden von anderen Verfassern als den früheren bearbeitet. Auch diese Mitarbeiter hatten ihre Beiträge überall, wo es angezeigt war, gründlich überarbeitet, wobei, trotz Ausscheidung von vielem veralteten und entbehrlichen Stoffe, eine Erweiterung des Umfanges nicht zu vermeiden war.

Für die Besorgung der sechsten Auflage vereinigte sich der frühere Herausgeber mit Herrn Privatdozent Dr. E. Berl, der auch auf anderen Gebieten sein Mitarbeiter gewesen ist. Diese Gemeinschaft erstreckt sich auch auf die Umarbeitung der früher von G. Lunge selbst bearbeiteten Abschnitte des Werkes, die den größten Teil des ersten und einen Teil des zweiten Bandes umfassen. Die meisten übrigen Abschnitte sind von den früheren Verfassern wieder übernommen worden und wurden bis auf die neueste Zeit verbessert und ergänzt; doch mußten für einige wenige Abschnitte aus verschiedenen Gründen neue Bearbeiter gewonnen werden.

Bei dem stets fortwachsenden Umfange des Stoffes war es unvermeidlich, ihn dieses Mal auf vier Bände zu verteilen, von denen jeder sein eigenes alphabetisches Register erhält.

Die Anordnung der einzelnen Kapitel des Werkes ist mit wenigen Ausnahmen dieselbe wie früher geblieben, obwohl man dagegen einwenden könnte, daß dafür kein strenges Prinzip durchgeführt sei. Ein solches für die Behandlung technisch-chemischer Gegenstände in derselben wissenschaftlichen und logischen Weise wie bei Gegenständen der reinen Wissenschaft festzuhalten, ist gar nicht möglich; man muß doch auf Schritt und Tritt den Bedürfnissen des im praktischen Leben stehenden Chemikers Rechnung tragen und kann nur, wie es hier versucht ist, die einzelnen Industrien in zusammenhängender Weise behandeln, wobei im großen und ganzen ein Fortschreiten von den anorganischen zu den organischen Industrien eingehalten worden ist, welches aber auch nicht konsequent durchgeführt werden konnte, weil eben verschiedene, in der Praxis zusammengehörige Gebiete nach beiden Seiten hin übergreifen. Die Hauptsache ist jedoch, daß der Leser sich schnell darüber orientieren kann, wo er das von ihm Gesuchte findet, und dies wird ihm

an der Hand der ausführlichen Inhaltsverzeichnisse sowie der alphabetischen Register gewiß sehr leicht fallen.

Die Anordnung des Stoffes innerhalb der einzelnen Kapitel ist, wo es angeht, derart, daß bei den verschiedenen Industriezweigen zuerst die Rohstoffe, dann die Zwischenprodukte und die Betriebskontrolle und schließlich die Endprodukte behandelt werden. Die häufiger vorkommenden Operationen und Apparate werden im allgemeinen Teile beschrieben.

Die Bearbeiter aller Teile des Werkes sind mit ihrem Gegenstand als Spezialisten gründlich vertraut; eine nicht unerhebliche Anzahl derselben kann den Rang einer Autorität in ihrem Fache beanspruchen. Um so mehr können die Herren Verfasser, jeder für seine Monographie, direkte Anerkennung fordern und andererseits die Verantwortung dafür selbst übernehmen. Um dies unmittelbar zum Ausdruck zu bringen, sind die Herren Mitarbeiter nicht nur im allgemeinen angeführt, sondern sowohl im Inhaltsverzeichnis wie im Text als Verfasser angegeben. Im übrigen ist den Herren Mitarbeitern volle Freiheit gelassen und die redaktionelle Tätigkeit im wesentlichen auf das Äußerliche und die erforderliche Ausgleichung des Stoffes beschränkt worden. Dadurch kann es freilich vorkommen, daß in bezug auf die empfohlenen Methoden hier und da Wiederholungen oder auch Widersprüche zwischen den Bearbeitern verschiedener Abschnitte entstehen. Dies war aber nicht zu vermeiden und ist in wichtigeren Fällen durch redaktionelle Verweisungen so gut wie möglich abgestellt worden.

Eine besondere Bemerkung muß noch über die Behandlung der in diesem Werke vorkommenden Tabellen gemacht werden. Man wird diese mit wenigen Ausnahmen zweimal vorfinden, einmal im Text, um sie für alle Fälle zu besitzen, ein anderes Mal in einem besonderen Anhange auf einseitig bedrucktem Papier, so daß man sie nach Belieben aufziehen lassen und im Laboratorium benutzen kann, ohne das Buch selbst am Arbeitstische aufschlagen zu müssen.

Zürich, Oktober 1909.

G. Lunge. E. Berl.

Vorwort zur siebenten Auflage.

Die vorliegende siebente Auflage erscheint weiter unter des Altmeisters Lunges Namen, ist aber von diesem nicht mehr mitbesorgt worden. In den früheren Auflagen des Werkes hat Lunge, der auch auf dem Gebiete der chemisch-technischen Analyse ungemein viel Wertvolles geleistet hat, den ganzen Schatz seiner reichen Erfahrungen niedergelegt. Dadurch sind die „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" ein wesentliches Rüstzeug in den Händen des technischen und des wissenschaftlich arbeitenden Chemikers geworden. Industrie, Handel und Wissenschaft zollen dem greisen Gelehrten für sein Wirken aufrichtigsten und bleibenden Dank.

Für die vorliegende siebente, völlig umgearbeitete Auflage wurden die in den früheren Ausgaben bewährten Grundprinzipien beibehalten. Auch jetzt haben sich für die Bearbeitung der einzelnen Abschnitte Fachmänner bereit gefunden, welche auf ihrem Fachgebiete als Autoritäten gelten.

Seit der letzten Auflage sind elf Jahre verflossen. Ursprünglich war eine neue für das Jahr 1915 geplant. Der Weltkrieg, welcher eine große Zahl von Mitarbeitern und den derzeitigen Herausgeber zu den Fahnen gerufen hatte, verursachte ein wesentliches Hinausschieben des Erscheinungstermins der neuen Auflage.

Die Verbreiterung der technischen Chemie hat es als erforderlich erwiesen, den schon früher weit gezogenen Umfang der Bearbeitung durch die Aufnahme einer Reihe von neuen Abschnitten noch zu erweitern.

Unter den neu aufgenommenen Abschnitten sind folgende zu erwähnen: Allgemeine und spezielle Elektroanalyse; Mikrochemische Arbeitsmethoden; Metallographische Untersuchungsverfahren; Technische Spektralanalyse; Kolloid-chemische Arbeitsmethoden; Flüssige Brennstoffe; Braunkohlenteer; Methoden der quantitativen Analyse des Emails und der Emailrohmaterialien; Chemische Präparate; Riechstoffe; Mehl; Mechanisch-Technologische Prüfung des Kautschuks; Leim und Gelatine; Prüfung der Gespinstfasern; Zellstoff und Zellstoffindustrie; Kunstseide; Zelluloid, organische Zellulose-Verbindungen; Plastische Massen, Flugzeuglacke, photographische Films, photographische Platten und Papiere; Appreturmittel.

Durch die Aufnahme dieser neuen Abschnitte und durch die gründliche Umarbeitung des auch in den früheren Auflagen behandelten

Stoffes ist eine nicht unbeträchtliche Vergrößerung des Werkes nötig geworden.

Um die Benützung der „Untersuchungsmethoden" zu erleichtern, wird neben dem jedem Band beigefügten Sach- und Personenregister ein Gesamtregister dem Werke beigegeben werden.

Der Herausgeber hatte sich auch diesmal der Mitwirkung von chemischen Fabriken und hervorragenden Fachleuten zu erfreuen gehabt. Sein Dank gilt insbesondere der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Ludwigshafen a. Rh. und deren Direktor Herrn Dr. Paul Julius, den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. Main, der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim, der Aluminium-Industrie A.-G. Neuhausen, dem Österreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion und deren Zentraldirektor, Herrn Ing. Chem. Richard Sadler, Karlsbad, ferner den Herren Geheimrat Professor A. Hantzsch, Leipzig, Geheimrat Plato der Reichsanstalt für Maß und Gewicht, Dr. F. Quincke, Direktor der „Rhenania", Köln, Ing. Chemiker V. Haßreidter, Chefchemiker der Firma Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M., Dr. K. Blumrich, Höchst a. M., Professor Dr. J.V. Dubsky, Groningen, Dr. F. Rüsberg, Mannheim, u. a.

Während der Vorbereitung zur Drucklegung verschied im März 1920 Herr Dr. K. Dieterich, Direktor der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich, welcher für das Werk die Abschnitte „Drogen und galenische Präparate" und „Die Untersuchung der Harze, Balsame und Gummiharze" übernommen hatte. Es ist dem Herausgeber ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle der hervorragenden Tätigkeit und Begabung des leider so früh Dahingeschiedenen ehrend zu gedenken.

Darmstadt, Juni 1921.

E. Berl.

Mitarbeiter
an den Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden.

Dr. D. Aufhäuser, Inhaber der Thermochemischen Prüfungs- und Versuchsanstalt, Hamburg . . .	Feste und flüssige Brennstoffe.
Prof. Dr. P. Aulich, Studienrat an der staatl. Maschinenbau- und Hüttenschule, Duisburg	Eisen.
Privatdozent Dr. W. Bachmann, Hannover-Seelze.	Kolloidchemische Arbeitsmethoden.
Prof. Dr. F. Barnstein, Sächs. Landwirtschaftliche Versuchsstation Möckern	Künstl. Düngemittel, Futterstoffe.
Prof. Dr. E. Berl, ord. Professor für technische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Darmstadt	Allgemeiner Teil. Technische Gasanalyse. Schwefelsäure. Salpetersäure. Kochsalz. Sulfat. Salzsäure. Soda. Industrie des Chlors. Verflüssigte und komprimierte Gase. Tonerdepräparate. Calciumcarbid und Acetylen.
Prof. Dr. E. Berl, gemeinsam mit Dir. Dr. A. Havas, Schwetzingen	Kunstseide.
Dipl.-Ing. Dr. W. Bertelsmann, Chemiker der Berliner Gaswerke, Berlin-Waidmannslust	Cyanverbindungen.
Dr. U. F. Blumer, Zürich . . .	Chemisch-technische Mikroanalyse.
Dr. G. Bonwitt, Charlottenburg .	Celluloid, organische Celluloseverbindungen. Plastische Massen. Filmindustrie. Photographische Platten u. Papiere.
Prof. Dr. H. Bucherer, Berlin-Westend	Organische Farbstoffe.

Prof. Dr. K. Dieterich †, Helfenberg	Harze. Balsame. Drogen. Galenische Präparate.
Prof. Dr. C. von Eckenbrecher, Institut für Gärungsgewerbe, Berlin	Stärke. Dextrin. Mehl.
Prof. Dr. A. Eibner, Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik, Technische Hochschule, München	Anorganische Farbstoffe.
Ing. O. Fallada, Leiter der Zuckeruntersuchungsstation Brünn (gemeinsam mit Prof. Dr. Ing. e. h. E. von Lippmann).	Zucker.
Dr. F. Frank, Berlin (gemeinschaftlich mit Dr. E. Marckwald, Berlin)	Kautschuk. Guttapercha.
Geheimrat Prof. Dr. Ing. e. h. M. Gary, Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem	Mörtelindustrie.
Prof. Dr. E. Gildemeister, Miltitz	Ätherische Öle und Riechstoffe.
Dr. L. C. Glaser, Berlin	Spektroskopische Methoden.
Prof. Dr. E. Graefe, Dresden . .	Braunkohlenteer.
Dr. A. Grün, Chefchemiker der Schichtwerke Aussig-Krammel .	Fette und Wachse. Spezifische Methoden der Öl- und Fettindustrie.
Dr.-Ing. J. Grünwald, Wien . .	Emailindustrie.
Dr. von Haasy, Direktor der Tintenfabrik Aug. Leonhardi, Loschwitz (gemeinsam mit Dr. F. Lohse)	Tinte.
Prof. Dr. E. Haselhoff, Landwirtschaftliche Versuchsstation Harleshausen	Abwässer. Bodenanalyse.
Dr. Ad. Havas, Technischer Leiter der Kunstseidenfabrik Schwetzingen (gemeinsam mit Prof. Dr. E. Berl)	Kunstseide.
Geheimrat Prof. W. Herzberg, Abteilungsvorsteher am Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde	Papier.

Prof. Dr. A. Herzog, Leiter der biologischen Abteilung des Deutschen Forschungsinstitutes für Textil-Industrie Dresden-Bühlau	Prüfung der Gespinstfasern.
Geheimrat Prof. Dr.-Ing. e. h. E. Heyn, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Metallforschung Neubabelsberg	Metallographie.
Geheimrat Prof. Dr. D. Holde, Professor an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg (gemeinschaftlich mit Dr. G. Meyerheim, Berlin-Lichterfelde) . . .	Petroleum und andere Mineralöle. Schmiermittel.
Regierungsrat Prof. Dr. H. Kast, Berlin-Grunewald	Explosivstoffe. Zündwaren.
Dr.-Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim	Weinsäure. Weinstein. Citronensäure. Milchsäure und milchsaure Salze.
Geheimrat Prof. Dr. K. B. Lehmann, Direktor des Universitäts-Instituts für Hygiene, Würzburg	Luft. Rauchschäden. Abgase. Industrielle Gifte.
Geheimrat Prof. Dr. C. J. Lintner, Technische Hochschule München	Bier.
Prof. Dr.-Ing. e. h. E. von Lippmann, Direktor der Zucker-Raffinerie Halle a. d. S. (gemeinsam mit Ing. O. Fallada)	Zucker.
Dr.-Ing. F. Lohse, Direktor d. Tintenfabrik Aug. Leonhardi, Loschwitz (gemeinsam mit Dr. von Haasy)	Tinte.
Ing. Herbert Ludwig, Chef-Keramiker Friedrichsfeld i. B.. . . .	Tonwaren und Porzellan Tonanalyse.
Dr. H. Mallison, Prokurist der Rütgerswerke A.G., Berlin . . .	Steinkohlenteer.
Dr. E. Marckwald, Berlin (gemeinsam mit Dr. F. Frank)	Kautschuk. Guttapercha.
Prof. Dipl.-Ing. K. Memmler, Abteilungsleiter am Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem . .	Mechan.-Technolog. Prüfung von vulkanisierten Gummiwaren.

Dr. J. Meßner, Darmstadt (gemeinsam mit Dr. F. Stadlmayr)	Chemische Präparate.
Dr. G. Meyerheim, Berlin-Lichterfelde (gemeinschaftlich mit Geheimrat Prof. Dr. D. Holde, Berlin-Charlottenburg	Petroleum und andere Mineralöle. Schmiermittel.
Prof. Dr. W. Moldenhauer, Prof. f. Elektrochemie, Technische Hochschule Darmstadt	Allgemeine und spezielle Elektroanalyse.
Prof. Dr. J. Paeßler, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie Freiberg	Gerbstoffe. Leder.
Dr. O. Pfeiffer, Direktor der städtischen Gas- und Wasserwerke, Magdeburg	Gasfabrikation und Ammoniak.
Geheimer Bergrat Prof. Dr. O. Pufahl, Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg	Metalle außer Eisen. Metallsalze.
Prof. Dr. E. Ristenpart, Techn. Staatslehranstalten Chemnitz . .	Untersuchung der Appreturmittel.
Dr. A. Schlesinger, Strehla. . .	Leim und Gelatine.
Prof. Dr. K. G. Schwalbe, Prof. an der Forstakademie Eberswalde	Zellstoff und Zellstoffindustrie.
Dr.-Ing. L. Springer, Glashüttenchemiker Zwiesel	Glas.
Dr. F. Stadlmayr, Darmstadt (gemeinsam mit Dr. J. Meßner) .	Chemische Präparate.
Dr. L. Tietjens, Handelschemiker Berlin	Kalisalze. Salpeter und Brom.
Prof. Dr. K. Windisch, Vorstand des Technologischen Institutes Hohenheim	Wein. Spiritus. Branntwein. Liköre. Essig.
Prof. Dr. L. W. Winkler, Professor an der Universität Budapest . .	Trink- und Brauchwasser.
Dipl.-Ing. A. Zschimmer, Laboratoriumsvorstand des Bayerisch. Dampfkessel-Revisions-Vereins München	Kesselspeisewasser.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Teil.

Von Prof. Dr. E. Berl in Darmstadt.

Spezieller Teil.

Hierzu eine Tasche mit 85 Tafeln.

Allgemeiner Teil

Von

Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**
Darmstadt

Allgemeiner Teil[1].

Von

Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.

Einleitung.

Die technisch-chemische Analyse ist bis zu einem gewissen Grade jedenfalls so alt, wie die chemische Technologie überhaupt, und umfaßte stets einerseits viele Operationen, die aus der allgemeinen chemischen Analyse, wie sie für wissenschaftliche Zwecke sich ausbildete, herübergenommen wurden, andererseits aber auch gewisse praktische Proben, die großenteils durch Zufall oder als Nachahmung von Fabrikationsprozessen im kleinen Maßstabe in den mit der Chemie zusammenhängenden Gewerben aufkamen. Aber auch ganze Klassen von Operationen, die heutzutage in der allgemeinen analytischen Chemie einen breiten Raum einnehmen, sind ursprünglich nur als „technische" Methoden erfunden und anerkannt worden. In erster Linie gilt dies von der Maßanalyse, die allerdings schon 1795 und 1806 durch Descroizilles begründet worden war, aber damals nur für die Kontrolle und Wertbestimmung von technischen Produkten (Säuren und Alkalien) diente. Auch Gay-Lussac knüpfte noch hieran an; seine Methoden für Chlorimetrie (1824), Alkalimetrie (1828), Silberbestimmung (1832), sowie die Einführung der Permanganatmethode für Bestimmung des Eisens durch Margueritte (1846) gingen durchaus aus Bedürfnissen der Technik hervor und wurden zunächst nur in dieser angewendet.

Bis vor etwa 70 Jahren blieben die „Titriermethoden" von den meisten Lehrern der Chemie an den Hochschul-Laboratorien in ihrem Lehrplane unberücksichtigt, weil man auf sie mit einiger Geringschätzung als „technische" Methoden herabsah, deren Verfolgung der den Studierenden beizubringenden wissenschaftlichen Genauigkeit nur schaden könne. Dieser Standpunkt ließ sich freilich nicht mehr festhalten, nachdem Bunsens Abhandlung über die volumetrische Analyse mittels Jodlösung (1853) gezeigt hatte, daß man hiermit eine die meisten Gewichtsanalysen übertreffende Genauigkeit erzielen könne, und nachdem andere Forscher, in erster Linie H. Schwarz (1850) und Friedrich Mohr

[1]) Unter Zugrundelegung der in der vorhergehenden Auflage von Lunge und Berl gemachten Ausführungen neubearbeitet.

(seit 1855), das Gebiet der volumetrischen Analyse in ungeahnter Weise erweitert hatten.

Bis dahin besaß man nur Leitfäden und Lehrbücher der analytischen Chemie überhaupt, die aber nur die Mineralanalyse auf gewichtsanalytischem Wege und die organische Elementaranalyse umfaßten, allenfalls schon mit Beiziehung einiger maßanalytischer Methoden. Die Methoden für Untersuchung der Produkte der chemischen Industrie und der sich an diese anschließenden Gewerbe waren, soweit überhaupt veröffentlicht, in allen möglichen Büchern und Zeitschriften zerstreut und mußten von den dabei Interessierten mit großer Mühe, natürlich auch immer nur mit sehr ungenügendem Erfolge zusammengesucht werden.

Es wurde daher allgemein mit großem Danke begrüßt, als Bolley im Jahre 1853 sein Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen veröffentlichte, das schon im ersten Jahre fast vollständig vergriffen war, aber erst 1861 in zweiter Auflage erschien. In dieser finden wir von 475 Seiten etwa die Hälfte durch einen kurzen Abriß der allgemeinen analytischen Operationen, Methoden und Apparate, sowie der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse eingenommen, wie sie in jedem Werke über analytische Chemie zu finden war; die zweite etwas größere Hälfte behandelt Schießpulver, Bleichmittel, Ackererde, Farbmaterialien, Brennmaterialien, Fette, Öle, Beleuchtungsmittel, Seife, Bier, Wein, Zucker, Stärke, Milch, Tee, Kaffee usw., Spinnfasern, Gerbmaterialien, Düngmittel, aräometrische Bestimmungsmethoden usw.

Für die damalige Zeit war das Werk Bolleys, trotz seines bescheidenen Umfanges, in der Tat ungemein wichtig, so unzureichend es auch nach unseren heutigen Begriffen erscheinen muß. Aber es hatte doch die Bahn eröffnet und hatte einen Grundsatz eingeführt, dem wir auch noch heute Rechnung tragen müssen und dem Bolley folgenden Ausdruck gibt (in der Vorrede zur 2. Auflage seines Werkes):

„... dagegen durfte kein, wenn auch noch so empirischer, jeder wissenschaftlichen Begründbarkeit entbehrender Kunstgriff verschmäht werden, der nach zuverlässigen Mitteilungen oder eigener Erfahrung etwas Charakteristisches bietet. Ja es liegt in der Natur der Sache, und ich denke darum nicht es entschuldigen zu müssen, daß zuweilen selbst solche Prüfungsmittel aufgenommen sind, die viel Unsicheres an sich tragen. Der Vorwurf ist mir nicht unbekannt — ich halte ihn aber für völlig leer —, daß mit dem Propagieren solcher Aushilfsmittel der Wissenschaft Eintrag geschehe. Diese läßt sich im Aufsuchen rationellerer oder präziserer Methoden gewiß nicht irremachen, während alle Chemiker, die es nicht abweisen können, sich mit Untersuchung von Handelswaren oder Gewerbsprodukten zu befassen, jeden auch nur vorläufigen Anhaltspunkt in sehr vielen Fällen willkommen heißen müssen."

Hier ist es also schon deutlich ausgesprochen, daß man in der „technischen Analyse" auch solche Methoden anwenden dürfe und anwenden müsse, die vor einem rein wissenschaftlichen Forum nicht Stich halten, aber nur als Notbehelf, also nur so lange, als sie nicht durch bessere, auf rationeller Basis ruhende ersetzt sind, und es ist kaum nötig zu

sagen, daß das Bestreben aller Beteiligten stets dahin gehen muß, das letztere Ziel zu erreichen, worin ja auch in dem seit Bolleys erster Auflage verflossenen sieben Jahrzehnten sehr viel geleistet worden ist. Aber auch heut und in aller absehbaren Zukunft werden für technische Zwecke doch immer sehr zahlreiche Methoden im Gebrauch sein, die in den Lehrbüchern der wissenschaftlichen chemischen Analyse und in den Universitäts-Laboratorien keine Stelle finden und auch nicht finden sollen. Die technischen Untersuchungsmethoden haben sich eben, entsprechend der auf allen Gebieten der Wissenschaft unvermeidlichen Spezialisierung, für sich und nach ihrer eigenen Richtung entwickelt und fügen sich meist nicht ein in den Lehrplan, wie er für den analytisch-chemischen Unterricht der Hochschul-Laboratorien durch lange Erfahrung fast überall ziemlich gleichförmig festgestellt worden ist. Dies gilt in noch höherem Grade von der Untersuchung organischer als von derjenigen anorganischer technischer Produkte und Prozesse. Rein empirische Proben sind hierbei häufig ganz unvermeidlich; aber auch viele an sich durchaus wissenschaftlich begründete Methoden werden hier angewendet, die keinen Platz in dem gewöhnlichen Lehrgang der chemischen Analyse finden. Alles das kann nur an den technischen Hochschulen in späteren Semestern als „technische Analyse" berücksichtigt werden.

Besondere Erwähnung muß auch noch das Bedürfnis der Praxis finden, den Betrieb der Fabrikationen durch chemische Analyse zu kontrollieren und zu regulieren. Hierbei kommt es in den meisten Fällen oft nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit an; wenn man eine solche überhaupt erreichen könnte, so würde dies für die Betriebskontrolle keinen größeren Wert als eine annähernde Bestimmung haben. Unendlich wichtiger ist es im Gegenteil, das Ergebnis der Kontrollbestimmung so rasch als möglich zu besitzen, damit man den Betrieb danach einrichten könne. In solchen, in der Technik ungemein häufig vorkommenden Fällen sind analytische Methoden, welche zu langsam zum Ziele führen, ganz ausgeschlossen; wenn man auch (was ja praktisch nicht angeht) eine ganze Schar von hoch wissenschaftlich gebildeten Analytikern an die Arbeit stellte, so würden deren Berichte post festum kommen und völlig wertlos sein, während einfache, oft durch einen Empiriker („Titrierjungen") schnell auszuführende Proben dem Betriebsleiter alle wünschenswerte Auskunft geben. Meist ist hier eine große Genauigkeit weder erreichbar noch erforderlich; doch gibt es Fälle, wo auch hier, bei äußerster Schnelligkeit der Ausführung, ein Grad von Genauigkeit eingehalten werden muß und von den ausschließlich damit beschäftigten Empirikern wirklich erreicht wird, der selbst dem in aller Muße im Laboratorium arbeitenden, wissenschaftlich gebildeten Chemiker imponiert. Das kommt z. B. im Eisenhüttenbetrieb vor und die heutzutage in dieser Riesenindustrie erreichte Sicherheit in der Qualität des Produktes ist zum großen Teile auf die Ausbildung von „technischen" Analysen-Methoden zurückzuführen, welche, wie spektralanalytische Untersuchungen und Schmiedeproben, äußerste Schnelligkeit mit staunenswerter Genauigkeit verbinden.

Beim Einkauf der Rohmaterialien (s. hierzu Rzehulka, Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 481, 1971, 2203; 1910 und 24, 444; 1911 und Schnaß, Metall u. Erz 17, 34, 62; 1920) und Verkauf der Fabrikate kann man meist dem Chemiker längere (doch kaum je beliebig lange) Zeit zur Analyse gestatten. Auch hier bringt es die Natur des Gegenstandes häufig mit sich, daß man empirische, mehr oder weniger rohe Methoden anwenden muß; aber wo es irgend angeht, wird man für obige Zwecke nach besseren Methoden arbeiten, und oft genug wird hier von dem Fabrikchemiker eine Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmungen verlangt, die man in rein wissenschaftlichen Laboratorien schon als eine sehr schöne Leistung anerkennen müßte, die der Fabrikchemiker erst durch lange Übung erlangen kann und die so mancher Assistent oder auch Professor nicht ohne weiteres erreicht!

Die wünschenswerte Normalisierung der chemischen Produkte ist bisher noch nicht erfolgt (s. hierzu Chem. Ztg. 43, 711, 763, 793; 1919, sowie Metall u. Erz 17, 119; 1920).

Die Gebräuche beim Einkauf und Verkauf chemischer Produkte sind naturgemäß ungemein verschieden. Sie werden durch den Kauf- resp. Verkaufsvertrag geregelt. Die Verträge werden verschiedenartig gefaßt. In den meisten Fällen enthalten sie Bestimmungen über folgende Punkte:

1. Dauer des Vertrags,
2. zu liefernde Menge,
3. zu liefernde Beschaffenheit,
4. Preis und Preisfeststellung,
5. Rechnungslegung,
6. Zahlung,
7. Lieferung und Verladung,
8. Probenahme und Verwiegung,
9. chemische Analysenmethode,
10. Versicherung der Ware,
11. Fälle höherer Gewalt,
12. Erledigung von Streitigkeiten,
13. Vertragserneuerung.

(s. a. Paul, Metall u. Erz 15 (N. F. 6), 370; 1918 und Schnaß, ebenda 17 (N. F. 8), 27; 1920). Als Basis der Bewertung gilt die Analyse, die vom richtig gezogenen Durchschnittsmuster (s. S. 8) durchgeführt wird. Der Analysenaustausch erfolgt gewöhnlich an einem bestimmten Zeitpunkt. Differenzen bis zu einer gewissen festgesetzten Höhe werden gewöhnlich geteilt. Wird die im Vertrage festgelegte Toleranz in den Analysenresultaten überschritten, dann tritt die Notwendigkeit einer Schiedsanalyse ein. Maßgebend ist gewöhnlich dann das Mittel zwischen Schiedsanalyse und der dieser zunächst kommenden Parteianalyse. Über Schiedsanalysen ist eine Vereinheitlichung bisher nicht erzielt worden. Immerhin liegen bemerkenswerte Leitsätze von Fresenius und Verhandlungen der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker vor, worüber besonders Fresenius (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 577, 1956; 1909; 23, 318; 1910 und 26, 514; 1913) berichtet hat.

Die Preise der Produkte verstehen sich entweder loco Erzeugungsstelle, z. B. Grube oder Fabrik oder loco Verbrauchsstelle, z. B. Hütte oder frei irgend einem Orte, Hafen u. dgl. Gehen die Produkte ins Ausland, so werden sie entweder direkt an der Erzeugungsstelle abgenommen oder f. o. b. (freight on bord — frei an Bord) des Hafens des Heimatlandes

der Erzeugungsstelle. Oder aber das Produkt wird erst in einem Hafen des Heimatlandes des Verbrauchers abgenommen und der Erzeuger hat dann die Kosten für die Seefracht, Versicherung, Umladen usw. zu tragen. Hierfür gelten die Bezeichnungen c. i. f. (cost, insurance, freight — Kosten, Versicherung, Fracht) oder c. a. f. (cost, assurance, freight).

Die technisch-chemischen Untersuchungsmethoden umfassen nach obigen Ausführungen folgende Klassen von Arbeiten:

1. **Untersuchung von Rohmaterialien der Fabrikation,** wobei häufig ganz genaue chemisch-analytische Methoden zur Anwendung kommen, in anderen Fällen aber rohere Proben teils genügen können, teils mangels besserer Methoden genügen müssen und oft auch eine physikalische, mikroskopische oder anderweitige äußerliche Untersuchung anzustellen ist.

2. **Kontrolle des Betriebs und der Zwischenprodukte** durch chemische Analyse, ebenfalls oft unter Hineinbeziehung nicht eigentlich chemischer Methoden (der spezifischen Gewichte, Druckverhältnisse usw.). Hier kommen meist möglichst schnell ausführbare und mithin oft weniger genaue Methoden zur Anwendung.

3. **Untersuchung der Endprodukte,** die namentlich da, wo eine Garantie dafür geleistet werden muß, zuweilen nach ganz genauen Methoden ausgeführt werden muß, oft aber sich nur mit äußerlich leicht wahrnehmbaren Kennzeichen begnügt.

In allen drei Klassen können ganz verschiedene Arten von Untersuchungen erforderlich sein, nämlich:

a) Qualitative Untersuchung, meist nur auf die Nachweisung irgend einer Verunreinigung gerichtet.

b) Quantitative Bestimmung nur eines Hauptbestandteiles, welcher den Gegenstand einer Garantie beim Ein- und Verkauf oder den leitenden Punkt im Betriebe betrifft.

c) Quantitative Bestimmung von Nebenbestandteilen, wobei auch wieder ganz verschiedene Gesichtspunkte auftreten, nämlich:

α) Nebenbestandteile, welche als nützlich Gegenstand einer Garantie bilden, wie Chromgehalt im Chromstahl.

β) Nebenbestandteile, welche als schädliche Verunreinigungen nicht über ein gewisses Maximum hinausgehen sollen, z. B. Phosphor im Stahl, Chloride im Kalisalpeter.

γ) Nebenbestandteile, deren Bestimmung zur indirekten Ermittelung des Gehaltes an dem Hauptbestandteile dienen soll, wie bei der Untersuchung des Chilisalpeters.

d) Quantitative Bestimmung mehrerer Bestandteile, gewöhnlich als Vereinigung der beiden Klassen b und c, d. h. Bestimmung des Hauptbestandteiles und daneben noch einer oder mehrerer wichtiger Verunreinigungen, z. B. bei der Analyse der schwefelsauren Tonerde die Bestimmung von Tonerde, Eisen und freier Säure, bei der Untersuchung von Eisenerzen Bestimmung des Eisens, Schwefels und Phosphors.

e) Untersuchung gewisser durch das Objekt auszuübender Wirkungen, sei es quantitativ oder auch nur qualitativ, z. B. Auf-

triebsvermögen von technischem Wasserstoffgas, Färbevermögen von Farbstoffen, Zähigkeit von Schmierölen.

f) Untersuchung auf gewisse, vom Handel geforderte äußere Eigenschaften: Farbe, Glanz, Dichte, Festigkeit usw.

g) Vollständige chemische Analyse nach allen Richtungen; wird für technische Zwecke nur ganz ausnahmsweise erfordert, kann aber doch, z. B. bei neuen Vorkommen von Erzen u. dgl., in Frage kommen.

Alle diese verschiedenen Klassen von Untersuchungen sind im vorliegenden Werke vertreten und finden sich je nach den Umständen des Falles bei den einzelnen Industrien, nach denen der Stoff verteilt ist. Dabei wird eine allgemeine Kenntnis chemisch-analytischer Operationen und im besonderen der Mineralanalyse und der organischen Elementaranalyse vorausgesetzt, wie sie durch mehrjähriges Studium an einem Hochschul-Laboratorium oder Instituten mit ähnlichen Zielen erworben wird. Immerhin werden aber an den betreffenden Stellen alle die besonderen Apparate und Ausführungsvorschriften beschrieben, wie sie im Einzelfalle zur Erzielung eines für technische Zwecke brauchbaren Resultates erfordert oder nützlich sind, auch da, wo sonst allgemein bekannte Methoden in Anwendung kommen. Natürlich nehmen aber die speziell für die Technik ausgearbeiteten und in den wissenschaftlichen Laboratorien wenig oder gar nicht geübten Methoden den breitesten Raum ein.

Im allgemeinen Teile werden nur solche Operationen und Apparate beschrieben, welche nicht nur für irgend welche ganz spezielle Methoden (bei denen sie ja doch aufgeführt werden müssen), sondern in allgemeiner Weise und für verschiedenartige Zwecke angewendet werden, mit Fortlassung des jedem Chemiker von seiner Lehrzeit her Bekannten und unter Hervorhebung desjenigen, was in technischen Laboratorien zur Erleichterung der Arbeit von Nutzen ist.

Allgemeine Operationen[1]).

I. Die Probenahme.

Schon hier begegnen wir einer Schwierigkeit, die für den rein wissenschaftlichen Analytiker so gut wie gar nicht besteht, und deren Vorhandensein von ihm häufig nicht genügend gewürdigt wird; vielleicht noch häufiger aber ist der nicht wissenschaftlich gebildete Techniker damit gar nicht bekannt, und entstehen dann schwere Irrtümer und große Verluste. Dies bezieht sich natürlich auf die Herstellung einer die Beschaffenheit des zu untersuchenden Materiales wirklich repräsentierenden Durchschnittsprobe. Es kommt z. B. vor, daß ein Unternehmer dem Professor an irgendeiner Lehranstalt ein Stück Mergel

[1]) Über Einrichtung von Laboratorien vgl. man u. a. Stock in Stähler, „Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie“ Bd. I.

aus einem Steinbruch bringt und wissen will, ob sich dieser Mergel zum Brennen auf Zement eignen wird, daß dann wirklich von diesem Stück eine genaue Analyse gemacht und daraus ein Schluß auf die Brauchbarkeit des ganzen Steinbruchmateriales zur Zementfabrikation gezogen wird! Bei einem alten griechischen Schriftsteller wird gespottet über einen Mann, der sein Haus verkaufen wollte und zur Information für etwaige Käufer einen Ziegel als Probe auf den Markt brachte; dies ist zwar drastischer, aber kaum verkehrter als die oben (aus der Erfahrung) angeführte und in recht vielen ähnlichen Fällen auftretende Verkehrtheit.

Selbst da, wo die Sache viel leichter ist oder doch zu sein scheint, wird oft auch von den Nächstbeteiligten die Schwierigkeit der Ziehung einer wirklichen Durchschnittsprobe nicht genügend gewürdigt. Wie leicht wird z. B. bei der Probenahme von Steinkohlen ein erheblicher Fehler begangen, indem ein größeres Stück Schwefelkies mit in das Muster gelangt — oder auch in umgekehrter Richtung! Aber selbst beim Probeziehen von pulverigen Materialien können noch grobe Irrtümer oder auch absichtliche Täuschungen vorkommen, wenn nicht in ganz richtiger Weise verfahren wird.

Weitaus am schwierigsten ist die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe bei grobstückigem Materiale, erheblich leichter bei feinerem Korn, noch leichter bei pulverigem Materiale, relativ am leichtesten im allgemeinen bei Flüssigkeiten, schwieriger wieder bei Gasen. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wo die Berührung mit der Luft während der Probenziehung und Zerkleinerung des Musters die Beschaffenheit desselben durch Verdunstung, Wasseranziehung, Veränderung durch Feuchtigkeit, Oxydation usw. verändern kann. Hier sind dann ganz spezielle Vorsichtsmaßregeln nötig, die an den betreffenden Stellen näher angeführt sind.

Es ist unnötig zu sagen, daß die genaueste Analyse wertlos ist, und daß unendliche Irrtümer und Streitigkeiten entstehen müssen, wenn bei der Probenahme gefehlt worden ist; hierauf muß also unbedingt ebensoviel Sorgfalt wie auf die analytische Arbeit im Laboratorium verwendet werden.

Die Genauigkeit der Probenahme, dementsprechend der Wert der Analyse, hängt ab von der Unbescholtenheit, Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit der die Probenahme vornehmenden Person. Der Probenehmer muß immer vor Fremdsubstanzen auf der Hut sein. Er soll alle Umstände, welche verdächtig erscheinen, berücksichtigen und unter gleichzeitiger Übermittlung der genommenen Proben Mitteilung über alle Begleitumstände machen.

Am schwierigsten ist, wie bemerkt, die Probenahme bei stückigem Material und ganz besonders da, wo der wertvolle Bestandteil nur in kleiner Menge und in sehr ungleicher Verteilung darin vorkommt, wie z. B. bei Edelmetallerzen, oder da, wo gewisse, sehr schädliche Verunreinigungen in ebenso ungleicher Verteilung darin enthalten sind. Die hieraus entspringenden Unannehmlichkeiten haben wohl zuerst dahin geführt, daß man erstens für die Probenziehung ganz bestimmte

Regeln aufgestellt hat, und daß sich zweitens der Gebrauch eingebürgert hat, in wichtigeren Fällen die Operation der Entnahme der Proben, die Zerkleinerung derselben und die Reduktion auf die dem Chemiker einzuhändigende Substanz kontradiktorisch in Gegenwart von Vertretern beider Parteien oder aber eines von ihnen bestimmten Unparteiischen vorzunehmen. Meist werden mit dem schließlich erhaltenen Durchschnittsmuster mehrere Flaschen gleichzeitig gefüllt und mit dem Siegel beider Parteien verschlossen.

Die folgenden Vorschriften können natürlich nicht beanspruchen, die schwierige, hier vorliegende Aufgabe in absolut richtiger Weise zu lösen; sie können nur eine Annäherung daran darstellen, tun dies aber wohl in mindestens ebenso guter Weise wie jede andere irgendwo übliche Weise.

In vielen Fällen, namentlich in den organischen chemischen Industrien, aber auch z. B. bei kaustischer Soda, rauchender Schwefelsäure usw. müssen infolge der eigentümlichen Beschaffenheit der betreffenden Substanzen die Proben in ganz bestimmter, nur für den betreffenden Fall gültiger Art gezogen werden. Hierüber findet sich das Nötige nicht in diesem allgemeinen Teile, sondern bei den einzelnen Abschnitten. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Herstellung von Durchschnittsmustern von Produkten, welche beim Übergang vom flüssigen oder halbflüssigen Zustand in den festen oder halbfesten Zustand Entmischungen erfahren haben, wie dies z. B. bei Seifen oder bei geschmolzenem und nachher erstarrtem Ätznatron der Fall ist.

Bei der Beurteilung von Lagerstätten auf Erzvorkommen werden je nach den lokalen Verhältnissen verschiedenartige Maßnahmen zu treffen sein. Förster gibt in Metall und Erz ([2] **11**, 441, 510; 1910) eine eingehende Darstellung über Probenehmen und Erzreservenbeurteilung in den Goldfeldern Transvaals, welche sinngemäß auf Beurteilung anderer Lagerstätten angewendet werden kann.

A. Grobstückige Materialien und Platten (Barren u. dgl.) [1]).

Hierher gehören Kohlen, Erze für den Hüttenbetrieb, Schwefelkies, Braunstein usw., die meist in ganzen Schiffsladungen, Kanalbooten oder Eisenbahnwagen abgehen und ankommen, ferner Kupferbarren u. dgl. Die kontradiktorische Probenziehung erfolgt bei Wassertransport in der Regel im Ankunftshafen, bei der Überladung auf Eisenbahnwagen oder, falls die Fabrik oder Hütte das Gut an ihrem eigenen Landungsplatz

---

[1]) Über Theorie der Probenahme körniger Materialien s. Janda (Öst. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **52**, 547 ff.; 1904) und Samter (Chem. Ztg. **32**, 1209, 1224, 1250; 1908). — Über einheitliche Methoden der Probenahme und Probenahme von Kohlen und Erzen: Hintz, Zeitschr. f. öffentl. Chem. **1903**, Nr. 21. — Juon, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1544, 1571; 1904. — Griffin, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 183; 1905. — Janda, Öst. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **52**, 547, 561, 577; 1904. — Bement, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 632; 1906. — Bunte, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 1823; 1911. Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute (Stahl u. Eisen **32**, 53; 1912), Unterkommission für das Studium der Gepflogenheiten bei der Probenahme (Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 513; 1913. — Wiess (ebenda S. 414), Stadeler (Stahl u. Eisen **38**, 25; 1918).

empfängt, auf diesem bei der Entladung in Rollwagen oder andere Transportgefäße. In anderen Fällen muß man die Probenahme bei der Ankunft des Eisenbahnzuges in der Fabrik vornehmen, ehe oder während das Material ausgeladen wird. In allen diesen Fällen wird die Probenahme zweckmäßig mit dem Abladen oder Überladen verbunden. Die Probenziehung aus einem schon ausgeladenen großen Haufen von stückigem Material ist immer eine sehr unsichere Sache und sollte möglichst vermieden werden. Abgesehen von den allgemeinen, auch bei den oben erwähnten Arten der Probenziehung unvermeidlich auftretenden Schwierigkeiten kommen im letzteren Falle noch zwei neue hinzu: erstens die Veränderung des Wassergehaltes durch Verdunstung, Einregnen, Senkung des Wassers nach unten usw., zweitens das Vorrollen der gröberen Stücke, welches die Masse noch ungleichartiger als sonst macht.

Man muß von Materialien der hier in Frage stehenden Art um so größere Proben entnehmen, je größer und ungleichmäßiger die Stücke sind. Vor allem muß darauf gesehen werden, daß das Verhältnis zwischen den stückigen Teilen und dem fast nie fehlenden feineren Pulver in der zunächst zu erhebenden großen Probe so gut wie irgend möglich repräsentiert ist, da häufig eine wesentliche Verschiedenheit in der Qualität zwischen den gröberen und feineren Teilen besteht.

Wenn die Stücke nicht über Billardkugelgröße hinausgehen und einigermaßen gleiche Dimensionen haben, so genügt es, von jeder Fördereinheit [1]) mittels einer etwa 5 kg fassenden Schaufel eine Probe herauszunehmen. Bei geröberem und in jedem Falle bei ungleichmäßigem Korn ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit eine ganze Fördereinheit, z. B. den zehnten oder zwanzigsten Wiegekübel, auf einen besonderen Raum zu stürzen, wo sich das ganze Durchschnittsmuster ansammelt. Hierbei muß, wie oben bemerkt, möglichst Sorge getragen werden, das Verhältnis zwischen grobem und feinem Material in dem Durchschnittsmuster möglichst richtig wiederzugeben. Die Menge der ersten Probe soll nicht unter 300 kg betragen.

In manchen Betrieben werden die Proben schon beim Ausladen auf mechanischem Wege genommen, wobei folgende Anordnung getroffen werden kann: Der mit dem Fördergut beladene Becherelevator ist so konstruiert, daß einer seiner Becher mit einem hervorstehenden Stift versehen ist, der eine Klappe im Elevatorgehäuse beim Vorbeilaufen so öffnet, daß der Inhalt des betreffenden Bechers in einen Probekasten fällt, in dem das Durchschnittsmuster sich ansammelt.

Das Durchschnittsmuster wird nun zunächst gröblich, d. h. etwa auf Walnußgröße, zerkleinert. Je nach den Umständen wird man dies durch Handarbeit, am besten auf einer Eisenunterlage oder durch eine mechanische Vorrichtung (etwa ein Stachelwalzwerk, einen Kollergang oder einen Steinbrecher) vornehmen, muß aber jedenfalls Sorge tragen, daß alle gröberen Stücke mit zerkleinert werden, auch wenn dies etwas Mühe machen sollte, wobei die Stücke beim Zerschlagen an ihrem Platze

[1]) So wollen wir die vom Krane gehobenen Förderkübel, Rollwagen oder sonstigen Gefäße nennen, in denen das Material aus dem Schiffsraum oder sonstwie zur Wage oder auf den Lagerplatz transportiert wird.

bleiben müssen. Das Zerkleinern muß in geeignet hartem Zerkleinerungsgerät durchgeführt werden, um eine Verunreinigung, die sich in Erhöhung der Asche erweist, zu vermeiden. Das zerkleinerte Gut wird sorgfältig dadurch gemischt, daß man es zu einem Kegel aufschaufelt, wobei man, um das Material herumgehend, jede Schaufel auf die Spitze des Kegels wirft, wodurch ein gleichmäßiges Abrollen stattfinden kann. Die Probe wird dann gleichmäßig möglichst flach (5—10 cm hoch) in ein Viereck ausgebreitet, durch Diagonalteilung vier Dreiecke erzeugt und nachdem das Material je zweier gegenüberliegender Dreiecke entfernt wurde, die Manipulation in gleicher Weise so oft wiederholt, bis ein verkleinertes Muster von 10—12 kg resultiert. Ähnliche Probenahme für Erzladung beschreibt Bender (Stahl und Eisen 25, Nr. 5; 1904) und Mayer (Chem. Ztg. 33, 1303; 1909). Wolters (Chem. Ztg. 34, 579; 1910) benutzt Transportschnecken zum Zwecke der Probenahme und Verjüngung der Probe.

In Amerika werden vielfach Teilschaufeln Fig. 1 (s. Samter, Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 3, 570; 1908) verwendet. Die Schaufel besteht aus mehreren

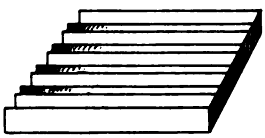


Fig. 1. Teilschaufel.

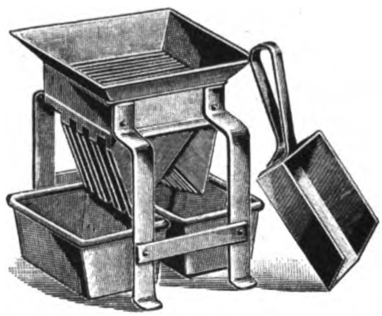


Fig. 2. Probenehmer von Jones.

rinnenförmig ausgebildeten Zinken. Sie wird auf den Boden oder Tisch gelegt und das zu verjüngende Material wird auf die Schaufel aufgegeben. Hebt man die Teilschaufel auf, so bleibt ein Teil zwischen den Zinken liegen, ein anderer Teil befindet sich in den Rinnen. Einer dieser Teile wird als Probe weiter behandelt, der andere verworfen.

Ähnlich ist der Probenehmer von Jones (Fig. 2), bei dem das Probegut oben aufgegeben wird. Es wird beim Herabfallen in zwei Teile geteilt, von denen der eine verworfen, der andere, wenn notwendig, nochmals verjüngt wird.

Ein einfacher Apparat ist auch die Teilungsrinne. Eine unter einem Winkel von 60° aufgestellte Rinne endigt gegen ein scharf gebogenes Blech, unter dem zu beiden Seiten je ein Blechkasten zur Aufnahme der Teilungsprodukte steht. Das Probegut wird (manchmal mit Hilfe einer zweiten Rinne) auf den oberen Teil der Rinne geschüttet und wird, unten angekommen, durch den scharfkantigen Blechwinkel in zwei Teile geteilt.

Das so erhaltene reduzierte Muster wird nun weiter zerkleinert. Man kann sich hierzu einer mechanischen Vorrichtung bedienen, aber nur dann, wenn diese auf vollständigste Reinigung nach jedem Gebrauche

eingerichtet ist. Eine Ausführungsform findet sich bei Samter (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 3, 570; 1908) beschrieben und abgebildet. Meist wird wohl aber hier mit der Hand gearbeitet. Das Nächstliegende ist das Zerstoßen in einem großen Eisenmörser. Dies ist jedoch nicht die beste Methode, denn das völlige Herausbringen des Pulvers aus dem Mörser ist nicht ganz leicht ohne Verlust zu bewerkstelligen. Dadurch wird nicht nur die Gleichförmigkeit des Musters beeinträchtigt, sondern es können auch leicht unbemerkt Teile in dem Mörser zurückbleiben und das nächste Muster verunreinigen. (Vgl. über Zerkleinerungsvorrichtungen den nächsten Abschnitt.)

Mehr zu empfehlen ist daher die Anwendung einer dazu besonders hergestellten flachen Gußeisenplatte (Fig. 3) von 0,8—1 m im Quadrat mit aufstehendem Rande von 5—10 cm Höhe, der an einer Stelle unterbrochen ist, um das Pulver leichter herabkehren zu können. Diese Platte sollte, um nicht leicht zu zerbrechen, 20—25 mm stark und ganz massiv



Fig. 3. Zerkleinerungsplatte.

und horizontal gebettet sein. Das auf höchstens Walnußgröße reduzierte Muster wird auf dieser Platte mittels eines schweren Handhammers weiter zerkleinert, das Probegut von Zeit zu Zeit durch ein Sieb von 3 mm Maschenöffnung geschüttet und das darauf zurückbleibende Grobe immer wieder mit dem Hammer behandelt, bis schließlich alles durch das Sieb gegangen ist. Dabei kann man mit weitgrößerer Sicherheit als in einem Mörser auf völlige Reinlichkeit achten.

Die so erhaltenen 10—12 kg (oder mehr) werden nun wieder flach ausgebreitet und daraus durch gründliches Durchmischen und Ausstechen von sich kreuzenden Streifen usw. ganz wie oben ein nochmals reduziertes Muster von 1—2 kg hergestellt. Dieses wird nochmals durchgemischt und daraus die den Parteien bzw. deren Chemikern zuzustellenden Einzelmuster entnommen, am besten in folgender Weise. Drei, vier oder mehr weithalsige Flaschen (Pulvergläser) von 100—200 ccm Inhalt werden auf einem Bogen Papier ganz dicht nebeneinander aufgestellt; man entnimmt dem reduzierten Muster eine Handvoll und führt die Hand so über die Gläser hinweg, daß etwas von der Substanz in jedes der

Gläser fällt. Dies wiederholt man, bis die Gläser ganz gefüllt sind. Die Manipulation mit der Hand ist sicherer als diejenige mittels einer kleinen Schaufel u. dgl., wobei das Gröbere immer vorrollt und zuviel davon in die vorderen Gläser gelangt.

Wenn die Gläser gefüllt sind, werden sie sofort mit gut schließenden Korken verstopft, die man dicht über dem Flaschenhalse abschneidet und gut versiegelt. Dabei wird bei kontradiktorischer Probenahme das Siegel beider Parteien in der Art angebracht, daß man ohne dessen Verletzung den Kork nicht herausziehen kann.

Das Zerkleinern, Durchmischen und Füllen der Flaschen muß so schnell als möglich vorgenommen werden, um zu vermeiden, daß aus feuchter Ware Wasser verdunstet, oder daß umgekehrt Wasser (unter besonderen Umständen auch Sauerstoff oder Kohlensäure) aus der Atmosphäre angezogen wird.

Der Laboratoriumschemiker übernimmt die versiegelten Flaschen, notiert das (natürlich unverletzt vorzufindende) Siegel und die angeklebte Aufschrift, öffnet die Flasche, schüttet deren Inhalt auf Glanzpapier, mischt schnell durch und entnimmt zunächst, wo es auf Bestimmung der Feuchtigkeit ankommt, zu diesem Zwecke ohne weiteres Pulvern ein hinreichend großes Muster, bis zu 100 g. Der Rest wird weiter gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 1 mm Maschenöffnung hindurchgegangen ist. Bei weicheren Substanzen kann man hier Porzellanmörser, bei härteren Stahlmörser verwenden. Für Schwefelkiese würden z. B. die ersteren nicht passend sein, weil sie an so harte Substanzen etwas abgeben und das Muster verunreinigen können; umgekehrt ist für Braunstein das feinere Pulvern in Eisengefäßen nicht dienlich, weil dabei etwas metallisches Eisen in die Probe übergehen kann.

Aus dem durch das 1 mm-Sieb Hindurchgegangenen werden schließlich, selbstverständlich immer wieder nach gutem Mischen, einige Gramm entnommen und mittels eines Achatmörsers (in besonderen Fällen kann man auch einen Stahlmörser anwenden) auf den für die Analyse notwendigen Grad der Feinheit gebracht.

Da bei dem letzten Zerkleinern eine Veränderung des Feuchtigkeitsgrades fast ganz unvermeidlich ist, so wird das letzte Muster entweder vor der Analyse im Trockenschrank (eventuell im Exsiccator) getrocknet und dann trocken abgewogen, oder aber die Feuchtigkeit wird in einem Teile davon besonders bestimmt, ein anderer direkt aufgeschlossen u. dgl. und die Resultate auf Trockensubstanz berechnet. Für die Angabe des Feuchtigkeitsgehaltes im Analysenbericht ist nicht dies, sondern die Bestimmung der Feuchtigkeit in der grob zerkleinerten Substanz (s. o.) zu verwenden.

Um die Probenahme leichter und zuverlässiger zu gestalten, sind verschiedene mechanische Probenzieher konstruiert worden. Ausführlicheres darüber findet sich bei Samter (Chem. Ztg. 32, 1225; 1908) und Bender (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 1164; 1911).

Für die Bemusterung von Kalirohsalzen hat sich der von Mehns (D.R.P. 162 733) konstruierte Apparat bewährt. Der Geislersche Apparat (D.R.P. 100067 und 100516) für mechanische Probenahme ist

in Fig. 4 wiedergegeben. Die einzelnen Trommeln drehen sich mit verschiedener, aber abgestufter Geschwindigkeit. Dadurch erfolgt eine automatische Verjüngung der Probe. Eine Reihe mechanischer Probezieher amerikanischer Konstruktion sind von Binder (Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **1907**, 55), Samter (Chem. Ztg. **23**, 1250; 1908) und Bender (l. c.) beschrieben und abgebildet worden.

Es sei hier der in Amerika vielfach eingeführte „Röhrenprobenehmer", der ohne bewegliche Teile arbeitet, wiedergegeben (Fig. 5). Das zu verkleinernde Gut wird auf den Trichter *e* aufgegeben, wird durch das Blechkreuz *f* in vier Teile geteilt, von denen die zwei gegenüberliegenden,

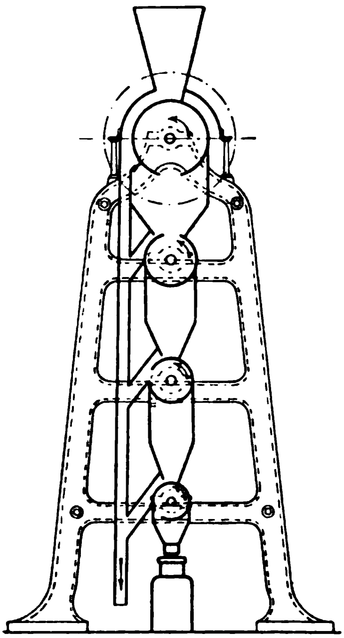


Fig. 4. Mechanischer Probenehmer.

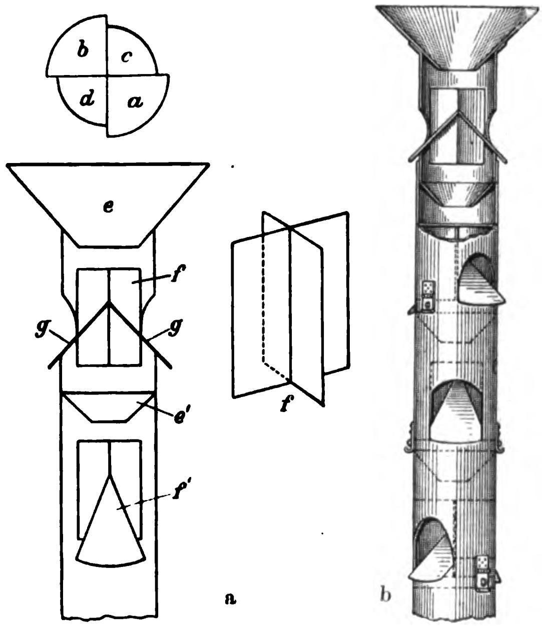


Fig. 5. Röhrenprobenehmer.

die in die Dreiecke *a* und *b* fallen, bei g nach außen befördert werden, während die auf *c* und *d* fallenden auf den Trichter *e'* auftreffen, wieder geteilt werden, wobei sich der gleiche Vorgang so oft wiederholt als Rohrstücke (Trichter, Blechkreuz und Gleitbahn) vorhanden sind.

Bei Metallplatten, z. B. Kupferbarren, erfolgt die Probenahme durch Bohren. Die Bohrspäne werden in einer Mühle, am besten mit Manganstahlplatten zerkleinert und, wie oben bereits beschrieben, geviertelt, um die Analysenprobe zu erhalten. Diese Probe wird weiter zerkleinert, bis sie durch ein 1,25 mm Sieb geht. Um richtige Durchschnittsresultate zu erhalten, ist es erforderlich, die Platten zum Zwecke der Vermeidung von Saigerungserscheinungen nicht zu stark zu gießen. Die den Barren vollständig durchsetzenden Bohrlöcher werden nach dem

Schachbrettsystem angeordnet. Gewöhnlich werden Löcher von 13 mm Durchmesser, 35 mm voneinander entfernt, gesetzt. Für Metalle, welche geringere Saigerungserscheinungen aufweisen, kann die Entfernung der Löcher etwas vergrößert werden. Zuweilen ist es üblich, die Hälfte der Barren senkrecht von der Gußoberfläche und die andere Hälfte umgekehrt anzubohren, dies aus dem Grunde, um Unterschiede in den Gehalten der Oberschicht und der Bodenschicht zu kompensieren (Auszug aus Askenasy, Techn. Elektrochem. 2, 48).

B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus usw.

Hierzu gehören Erze im Zustande von Schliech, Kochsalz, Kalisalze u. dgl. und viele andere anorganische und organische Rohmaterialien der Technik. Man kann hier meist eine vereinfachte Art der Probenziehung anwenden, etwa in der Art, daß man mittels eines etwa $^1/_2$ kg fassenden Schöpflöffels aus jeder „Fördereinheit" eine Probe entnimmt, bei Eisenbahnwagen mehrere Proben von verschiedenen Stellen (vorn, mitten, hinten). Die Einzelproben werden alle in ein Faß gegeben und bedeckt gehalten. Nach Beendigung der Abnahme stürzt man den Inhalt des Fasses auf einer ebenen reinen und harten Fläche aus, breitet ihn flach aus, schaufelt die Masse zu einem kleinen Haufen im Mittelpunkt zusammen, indem man ganz regelmäßig ringsherum geht, breitet diesen Haufen von neuem flach aus und entnimmt eine Probe von etwa der Hälfte der Masse, indem man (wie S. 12) zwei Dreiecke mit der Schaufel heraushebt. Mit dieser Masse verfährt man von neuem in derselben Weise, so daß man auf eine Menge von nicht über 2 kg kommt, die man nach gutem Durchmischen in der S. 13 beschriebenen Weise auf die den Analytikern zu überweisenden Probegläser verteilt.

Bei in Kisten, Fässern, Säcken u. dgl. ankommenden Rohmaterialien kann man meist in der unter C. zu beschreibenden Weise verfahren; in der Tat sind ja außerordentlich häufig die Endprodukte der einen Industrie die Ausgangsprodukte für eine andere.

C. Chemische Produkte in pulverförmigem Zustande.

Wenn diese lose verladen sind, also in Schiffsgefäßen, Eisenbahnwagen oder Karren, so zieht man die Probe wie bei B.; doch wird auch hier besser der Probestecher zu Hilfe genommen, der noch mehr zur Anwendung kommt, wenn man Proben aus Lagerräumen oder aus Fässern oder Säcken entnehmen muß. Bei den letzteren wird es häufig vorgezogen, jedes fünfte, zehnte oder zwanzigste Faß (oder Sack), entsprechend der Größe der Sendung und der Wahrscheinlichkeit einer ungleichmäßigen Beschaffenheit zu öffnen und eine Probe mittels des Schöpflöffels herauszunehmen; doch muß man darauf achten, daß die äußeren und oberflächlichen Teile infolge der Einwirkung der Luft (oder auch durch betrügerische Manipulation!) eine von der des Inneren mehr oder weniger abweichende Beschaffenheit haben können. Selbst nach Öffnen der Fässer u. dgl. ist deshalb die Anwendung des Probestechers immer sicherer.

Die gewöhnliche Form desselben ist in Fig. 6 gezeigt. Es ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Ein anderer vom Kalisyndikat empfohlener Probestecher ist durch Fig. 7 wiedergegeben.

Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, daß man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe



Fig. 6. Probestecher.

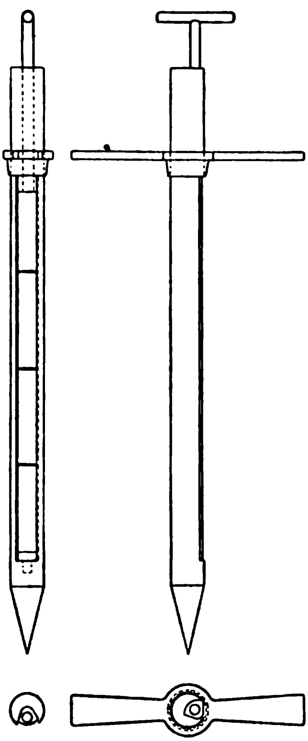


Fig. 7. Probestecher.

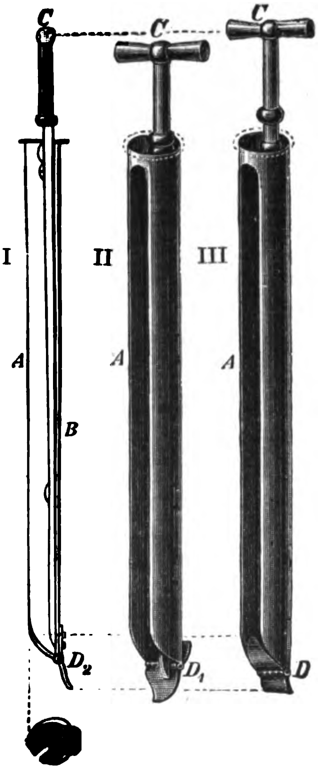


Fig. 8. Probenehmer.

nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Faß. Hat man dagegen von einem im Magazine usw. lagernden großen Haufen eine Probe zu nehmen, so muß man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Größe des Haufens etwa 6—12mal) einsenken.

Man übersehe nicht, das Instrument beim Einsenken in die Haufen oder Fässer usw. um seine Achse zu drehen.

In dieser gewöhnlichen Form hat nach Böckmann der Probestecher verschiedene Mängel. Will man beispielsweise mit ihm Zuckerproben

entnehmen, so mag diese Stecherkonstruktion zwar für gewöhnliches erstes Produkt und selbst auch für gut abgeschleuderte Nachprodukte vollauf genügen, dagegen dürften feuchte, sirupöse Rohzucker, mit diesem Stecher bemustert, oft kein verläßliches Durchschnittsmuster geben, da gerade am untersten Teile des Stechers die Zuckersäule beim Herausziehen desselben reißen wird. Nun aber kann dies gerade, je nachdem der Sack aufgestellt wird oder liegt, der feuchteste, sirupreichste oder aber auch der bestabgezogene Teil des Sackinhaltes sein. Bei der Probenahme von Sand- und Krystallzucker aber wird oft gar kein Zucker im Stecher bleiben.

Zur Vermeidung dieser Übelstände hat Gawalowski (Öst. Zeitschr. f. Zuckerind. 1888, Heft V) einen Probestecher konstruiert, den Böckmann aus längerem eigenen Gebrauche bestens empfehlen konnte.

Dieser Probestecher (Fig. 8) besteht aus einer Metallrinne *A*, welche bei *B* eine Metallführung passend eingelötet hat, in welcher ein stählerner, vierkantiger oder dreikantiger Stab gleitet, der oben in eine Handhabe (*C*) endigt. Die Klappe am unteren Teile der Stechrinne ist mittels eines Gelenkbandes (Scharniers) derart beweglich, daß sie bei Stellung II dem Zucker usw. den Eintritt von unten nach oben in *A* gestattet, dagegen bei Stellung III das Herausfallen des gestochenen Zuckermusters aus *A* verhindert. Schiebt man den Stecher in die Zuckermasse usw., so gleitet der Stab *C* derart nach abwärts, daß durch diesen die Klappe in der Lage II fixiert wird. Zieht man sodann den Stecher heraus, so desarretiert der Stab *C* die Klappe und diese schließt sich infolge des daran außen befindlichen Ansatzes, auf welchen die Zuckermasse usw. des Sackes drückt. Der Gawalowskische Stecher funktioniert automatisch und man kann demnach schnell und sicher, nur mit einem Handgriff, Proben aus den Kolli entnehmen. Derartige, aus Kupfer oder auch aus beliebigem anderen passenden Metall elegant hergestellte Stecher sind samt zugehörigem Futteral von Franz Indra, Brünn, zu beziehen.

Empfohlen wird auch der Probestecher von Angerstein (D.R.P. 26 680): ein röhrenförmiges, im unteren Teile halb geöffnetes und ganz unten in eine Spitze auslaufendes Instrument, mittels dessen man Muster aus dem Inneren des Gefäßes ohne Beimischung der oberen veränderten Schichten ziehen kann. Ähnlich ist ein von Samter (Chem.-Ztg. **32**, 1275; 1908) beschriebener Probezieher. Andere Probezieher beschreiben Metzger (Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 791; 1909), Kandler (D.R.P. 158 355) und Binder (Zeitschr. f. anal. Chem. **48**, 32; 1909).

Wie man auch die Einzelproben entnommen haben möge, so muß man sie zunächst in eine Kiste, bei irgend veränderlichen Substanzen in ein großes, dazwischen hinein immer wieder zu verstöpselndes Pulverglas schütten, bis man alles zusammen hat. Dann schüttet man den ganzen Inhalt des Gefäßes auf einen großen Papierbogen, mischt gründlich durch, zerdrückt etwa vorhandene Klumpen mit einem Spatel, nimmt, wenn die Masse zu groß ist, in der S. 12 beschriebenen Weise eine kleinere Durchschnittsprobe und füllt damit die bereitstehenden Analysenflaschen, wie S. 13 angegeben. Auch für das Verkorken und Versiegeln gelten dieselben Regeln.

Bei Chlorkalk, Pottasche und anderen, an der Luft schnell veränderlichen Substanzen muß man das die Einzelproben aufnehmende Pulverglas gut verschlossen halten und nur immer im Augenblicke der Zugabe einer neuen Portion öffnen. Das Mischen und Verteilen auf die Analysenflaschen muß so schnell wie möglich vorgenommen werden.

Über die Vorbereitung der Proben von Eisenerzen für Schiedsanalyse vgl. man Hintz (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 9; 1914):

Die ganze Erzprobe (Schiedsproben sollen relativ fein und zweckmäßig nicht größer als 50 g sein) wird aus der Dose auf einen weißen Bogen Papier entleert und durch Zusammenfalten dieses Bogens und Ausschütten auf einen zweiten Bogen als Kegel aufgesetzt. Dieser Kegel wird mit einem breiten Spatel — Eisen als Material ausgeschlossen — in der Mitte geteilt und zunächst die eine Hälfte nach der Seite zu dünner Schicht verflacht. Auf die so hergestellte Unterlage wird die zweite Hälfte des Kegels aufgeschichtet und nun das Ganze in allen Teilen mit dem Spatel flachgedrückt. Diese Operation wird 20 mal wiederholt. Der letzte Kegel wird mit einer Glasplatte flachgedrückt und mit dem Quadranten in Teile zerlegt.

Je zwei gegenüberliegende Teile des Quadranten werden zu einem Muster vereinigt. Auf diese Weise werden zwei Muster, A und B erhalten, von denen jedes für sich in der vorher geschilderten Weise 20 mal behandelt wird. Ein jedes der Muster wird für sich in eine möglichst kleine Dose gegeben und aus dieser für die Einwage mit einem scharfen Spatel die Probe entnommen, und zwar die eine Analyse aus der Probe A, die Gegenanalyse aus der Probe B. Jedes Schütteln oder Aufstoßen der Dose oder Umrühren des Inhalts ist zu vermeiden, wie überhaupt darauf zu achten ist, daß das Erzpulver, außer wie vorgeschrieben, nicht anderweitig bewegt wird. (Die Verwendung von Wägeröhrchen, um die Wägungen aufeinander folgend vorzunehmen, ist zu verwerfen.)

D. Flüssigkeiten.

Bei dünnflüssigen Flüssigkeiten ist die Probenahme eine leichtere Aufgabe; bei dickflüssigen kann sie schon schwieriger sein, und recht schwierig ist sie bei zähen, sirupartigen oder noch dickeren Substanzen und bei breiförmigen Gemischen. Oft genug kommt es auch bei eigentlichen Flüssigkeiten vor, daß deren Zusammensetzung in größeren Behältern bei den verschiedenen Horizontalschichten sehr abweicht. Im nachfolgenden sind die Vorschriften für die Probenahme von Heizöl, wie sie in Amerika von den Staatsstellen verlangt werden, wiedergegeben (vgl. Singer, Petroleum 7, 340; 1911). Diese Vorschriften können für viele andere Fälle, gegebenenfalls nach entsprechender Änderung, angewendet werden.

Probenahme von Waggonlieferungen.

a) Probenahme mit einem Schöpfer.

Unmittelbar, nachdem die Flüssigkeit aus der Zisterne in den Empfangsbehälter zu fließen begonnen hat, füllt man mit ihr einen kleinen

Schöpfer voll, der irgendeine bestimmte Menge, beispielsweise einen halben Liter faßt. Ähnliche Proben werden in gleichen Zeitintervallen vom Beginn bis zum Ende des Ablaufens gezogen, ein Dutzend oder mehr solcher Schöpflöffel im ganzen. Diese Proben gießt man in einen reinen Bottich und schüttelt gut durch. Für eine vollständige Analyse, z. B. von Heizöl, benötigt man eine Endprobe von wenigstens 4 l. Diese Probe soll in eine reine Kanne entleert werden, welche man dicht verlötet und dem Laboratorium einsendet.

Es ist wichtig, daß der Schöpfer in gleichen Zeitintervallen mit der Flüssigkeit gefüllt wird, und daß dies immer bis zur gleichen Füllhöhe geschieht. Die Totalmenge der entnommenen Flüssigkeit soll einer bestimmten abgelieferten Menge des Produktes entsprechen, und diese Beziehung der Menge der Probe zur Menge des abgelieferten Produktes soll stets angeben, beispielsweise: „Probe von 4 l entsprechend einer Waggonladung von 20 Faß."

b) Ununterbrochene Probenahme.

Oft ist es vorteilhafter, statt mit einem Schöpfer, die Proben ununterbrochen zu nehmen. Man kann dies in der Weise tun, daß man die Flüssigkeit aus einem $^1/_2$zölligen, an der Unterseite des Ablaufrohres angebrachten Hahne in konstantem und ununterbrochenem Strahl während der ganzen Zeit abrinnen läßt. Die so kontinuierlich genommene Probe soll in einem reinen Bottich oder Eimer gründlich durchgemischt und behufs Analyse mindestens 4 l hiervon zur Verfügung gestellt werden. Bei Heizöl z. B. ist sorgfältig auf Vorhandensein von Wasser zu untersuchen, und wenn der erste Schöpflöffel Wasser zeigt, ist er in den Empfangsbehälter auszuleeren und darf nicht mit der für die Analyse bestimmten Probe gemischt werden.

c) Gemischte Proben.

Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit, welche während einer bestimmten Zeitperiode, beispielsweise eines Monats, abgeliefert wird, von derselben Quelle und der gleichen Beschaffenheit (aber nur, wenn sie von gleicher Beschaffenheit ist) sein sollte, genügt es, bestimmte Mengen im proportionalen Verhältnis aus dem Schöpfer sowie aus den während dieser Zeitperiode genommenen, kontinuierlichen Proben in eine verzinnte Kanne oder einen Behälter zu gießen, welcher mit einer Schraubenkappe oder einem Spund versehen ist. Die Verwendung eines Eisenbottichs ist nicht zu empfehlen, weil selbst eine reine Eisenoberfläche durch lange Berührung mit schwefelhaltigen Produkten, z. B. Petroleum, Schwefel aufnimmt, der dann der Analyse verloren geht.

Am Monatsende gibt man eine Anzahl runder, reiner Steine in das Gefäß und rollt dasselbe behufs verläßlicher, gründlicher Mischung. Von dieser Durchschnittsprobe nimmt man sodann behufs Analyse 4 l, das Faß läßt man auslaufen, reinigt es und trocknet es, um es für eine zweite Probenahme bereitzustellen.

Das Allerwichtigste ist, daß die Durchschnittsprobe, wie immer die Art der Probenahme sei, aus äquivalenten Mengen in regelmäßigen Zeitintervallen hergestellt werde, so daß das zum Schluß zur Analyse vorbereitete Muster auch wirklich der Totallieferung entspricht.

d) Probenahme eines großen Tanks oder Reservoirs.

Wasser oder erdige Substanzen setzen sich beim Abstehenlassen zu Boden oder steigen zur Oberfläche.

Ehe man daher einen großen, stationären Lagerbehälter oder ein Reservoir probt, muß man sich über den Charakter der am Boden befindlichen Flüssigkeit in der Weise orientieren, daß man mittels eines Schöpfers mit langem Griffe Muster herausholt und den Inhalt genau untersucht. Zuweilen ist ein beträchtlicher Bodensatz, oft durch Auskrystallisieren, entstanden.

Die Probenahme aus einem großen, stationären Reservoir, insbesondere wenn die Flüssigkeit so lange darin gestanden hat, daß sie Schichten oder Lagen von verschiedenem spezifischem Gewicht zu bilden beginnt, ist in folgender Weise auszuführen: Der Probenehmende hat sich ein gewöhnliches Eisenrohr, oder besser ein Zinnrohr von $2^1/_2$ cm Durchmesser (bei sauren Flüssigkeiten ein Glas- oder Steinzeugrohr) zu verschaffen, welches so lang ist, daß es von oberhalb des Mannloches bis zum Boden des Behälters reicht. Das untere Ende des Rohres soll durch eine runde Feile erweitert werden. Ein konischer Pfropfen aus Kork, Holz oder sonst einem passenden, von der Flüssigkeit nicht angreifbarem Material, wird an diesem Ende befestigt und ein starker, steifer Draht, nach Art des gewöhnlichen Telegraphendrahtes, durch diesen Kork und durch das ganze Rohr so weit hindurchgeführt, daß er vom Manipulanten fest ergriffen werden kann. Ein Zug am Draht schließt das untere Ende des Rohres und ein rasches Aufklopfen gegen den Boden des Behälters treibt den Kork ins Rohr hinein, wodurch ein flüssigkeitsdichter Verschluß gebildet wird.

Um mit diesem Probeapparat richtig zu hantieren, hat der Probenehmer den Kork zu lockern und ihn etwa 10 cm unter das Rohrende fallen zu lassen, so daß er dort an dem Drahte, der durch das Rohr hindurchführt, hängt. Der Probenehmer hält nun das Rohr, welches beiderseits offen ist, in vertikaler Lage und läßt es langsam durch die Flüssigkeit hindurch bis an den Boden des Behälters einsinken. Es muß dies langsam und sorgfältig geschehen, so daß das Rohr durch die Flüssigkeit dringt, ohne sie aufzurühren, und so ein entsprechender „Flüssigkeitskern" von der Oberfläche angefangen bis zum Boden herausgeschnitten wird. Wenn das Rohr den Boden berührt, hat der Probenehmer das Ende des Drahtes hinaufzuziehen, so daß der Kork an die Verschlußstelle kommt. Er muß dann den Kork tüchtig gegen den Boden des Behälters anschlagen, treibt ihn dadurch ins Rohr hinein und verschließt so dasselbe. Nun kann er das Rohr herausziehen und das Öl in die Probekanne entleeren. Wenn es wünschenswert erscheint, kann der Probenehmer ein Reservoir in dieser Weise an regelmäßig voneinander entfernten Stellen „kernen"

oder proben, muß dann diese Proben vereinigen, gründlich durchmischen und hiervon 4 l als Durchschnittsprobe für die Analyse entnehmen.

Gawalowski (Öst. Chem. u. Techn. Zeitschr. 6, 197; 1888) hat auch für flüssige und halbflüssige Substanzen einen zweckmäßigen Probestecher konstruiert. Dieser besteht aus zwei ineinander liegenden eisernen, unten geschlossenen Zylindern, die je mit einem ziemlich breiten Längsschlitz versehen sind und durch einen Bajonettverschluß in einer solchen Verbindung miteinander stehen, daß man durch eine einfache Drehung die beiden Längsschlitze zur Koinzidenz bringen oder umgekehrt einen nach außen hermetisch abgeschlossenen Hohlzylinder aus ihnen bilden kann. Das Instrument, welches lang genug ist, um sämtliche Schichten eines großen Fasses durchdringen zu können, und oben mit einem Griff versehen ist, wird geschlossen eingeführt und dann in der Flüssigkeit geöffnet, wobei gleichmäßig aus allen Höhenschichten Flüssigkeit ein-

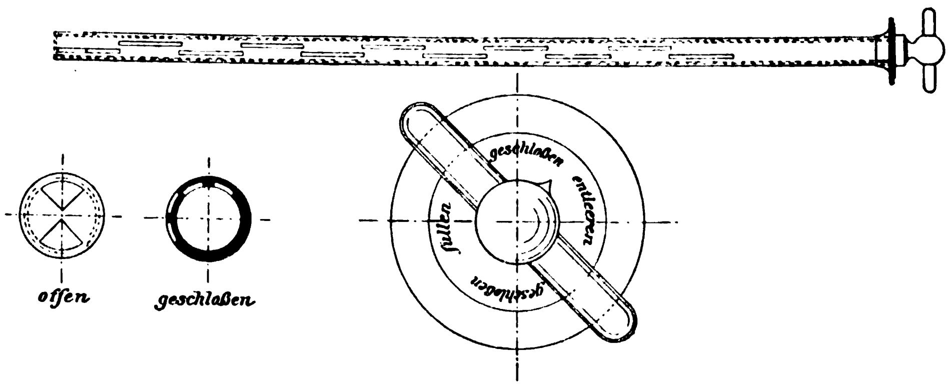


Fig. 9. Probezieher.

dringt. Nun schließt man den Zylinder, zieht ihn heraus und entleert ihn zunächst in ein flaches Gefäß. Ganz ähnlich ist der in Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 869; 1911 beschriebene Probezieher (Fig. 9). An einem Zeiger erkennt man, ob der Musterzieher geöffnet oder geschlossen ist.

Über andere Flüssigkeits-Probenehmer vgl. Mittler und Neustadtl (Chem.-Ztg. 29, 1186; 1905), Freundlich (ebenda 32, 64; 1908) und Neubert (ebenda 33, 748; 1909).

Statt eines Rohrprobers kann man auch eine Halbliterflasche verwenden. Dieselbe ist an eine lange Stange sicher zu befestigen, hat einen lose eingepaßten Stöpsel, der an eine starke Schnur angebunden ist. Die verkorkte, leere Flasche wird bis an irgendeine gewünschte Stelle in die Flüssigkeit eingetaucht und sodann der Stöpsel herausgezogen. Die mit der Flüssigkeit gefüllte Flasche wird nun in ein entsprechendes Empfangsgefäß entleert und für ein zweites Anfüllen vorbereitet. Man kann auf diese Weise aus verschiedenen, symmetrisch in der ganzen Flüssigkeit verteilten Stellen, Flaschenmuster entnehmen, welche gründlich ge-

mischt, ein vorzügliches Durchschnittsmuster repräsentieren, aus welchem man dann das 4-Litermuster für die Analyse besorgt.

e) Probenahme einer einzelnen Trommel.

Eine einzelne Trommel wird mittels eines Glasrohres geprobt. Dieses an beiden Enden offene Rohr wird am oberen Ende angefaßt und vertikal, ohne die Flüssigkeit hierbei durchzumischen, in das Faß getaucht, so daß es langsam bis zum Boden des Fasses herabsinkt. Dann wird das obere Ende mit dem Daumen oder Zeigefinger der Hand, welche das Rohr hält, verschlossen, das Rohr herausgezogen und die Flüssigkeit, die außen anhaftet, abgewischt. Die im Rohre enthaltene Probe kann dann in eine kleine Kanne entleert und der Analyse zugeführt werden.

f) Expedition der Proben.

Die Probe soll in einer Glasflasche oder Korbflasche oder in einer leichten Zinnkanne expediert werden, letztere ist vorzuziehen, da sie weniger leicht zerbricht. Verwendet man sie, so muß der Verschluß dicht verlötet werden. Die Kanne soll nicht vollgefüllt werden, man läßt ungefähr 1 cm Raum, um eine Ausdehnung der Flüssigkeit zu ermöglichen.

Sowie die Kanne gefüllt ist, muß sie, um eine Verflüchtigung der flüchtigen Teile der Probe zu verhindern, versiegelt werden. Nach dem Füllen und dichten Verlöten der Kanne wird sie rein abgewischt und sorgfältig auf nadelstichgroße Öffnungen oder kleinere Undichtheiten untersucht. Alle diese müssen, ehe die Kanne behufs Expedition verpackt wird, verlötet werden.

Die Flasche oder Kanne ist nun sorgfältig zu bezetteln. Der Zettel soll sorgfältig mit einem harten Bleistift auf einer starken Gepäcksmarke geschrieben sein und diese sicher an die Kanne befestigt werden. Der Bleistift ist beim Schreiben fest gegen die Gepäcksmarke anzudrücken, so daß man in ihre Oberfläche einschneidet. Eine derartige Überschrift ist selbst dann leserlich, wenn das Papier z. B. mit Öl benetzt ist.

Gummierte Zettel sind nicht zu verwenden, sie trennen sich leicht ab, wenn sie schwach feucht werden und gehen verloren.

g) Verschiedenes.

Für die Probenahme der flüssigen Zwischenprodukte des Betriebes sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht, durch die man beliebig oft Proben holen kann. Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer Summe fortwährend ohne Unterlaß genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sog. Tropfflaschen an. Es sind dies große, zirka 50 l haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfließt. Den Zufluß reguliert man mittels eines Hahnes und das tropfenweise Zufließen wird dadurch bewerkstelligt, daß man mittels Kautschukschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschukring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt.

Gute Durchschnittsproben von Abflußwässern u. dgl. erhält man durch Anwendung eines in der betreffenden Flüssigkeit sich drehenden Wasserrades, welches ununterbrochen kleine Proben der Flüssigkeit einem Reservoir, welchem die Durchschnittsprobe entnommen wird, zuführt.

In fast den meisten Fällen empfiehlt es sich, die zur Probenahme bestimmten Gefäße, z. B. Glasflaschen, nachdem sie mehrere Male mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, z. B. Wasser, ausgespült worden sind, ohne Belassen von Luft in der Flasche zu füllen, um den Einfluß von Sauerstoff oder Luftkohlensäure auszuschalten.

Erwähnt sei hier noch, daß man stark konzentrierte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr ins Gewicht fallen, oft nicht direkt zu der Analyse verwendet, sondern daß man sie zuerst auf ein gewisses Volumen verdünnt (z. B. 1, 10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500 oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Teil nimmt.

Einfacher ist es aber in vielen Fällen, die konzentrierte Flüssigkeit mittels einer genauen Pipette, z. B. einer in $^1/_{100}$ ccm eingeteilten 1-ccm-Pipette, abzumessen.

E. Gase.

Die Probenahme von Gasen, welche entweder Endprodukte (z. B. Leuchtgas) oder Betriebsprodukte sein können (letzteres ist der weitaus vorwiegende Fall), wird in dem Abschnitte: „Technische Gasanalyse" und bei den einzelnen in Frage kommenden Industrien beschrieben werden.

Aufbewahren der Proben.

Die Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endprodukte betreffen, werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate (nicht selten versiegelt) aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Prozentgehalt des oder der maßgebenden Bestandteile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten sowie in ein besonderes Buch eingeschrieben.

II. Allgemeine Operationen im Laboratorium[1]).

A. Zerkleinern der Substanz.

Hierüber ist, soweit es bei der Reduktion eines großen Durchschnittsmusters auf ein kleineres in Frage kommt, schon gesprochen worden. Die Zerkleinerung wird je nach den Umständen des Falles in sehr ver-

[1]) Beherzigenswerte Bemerkungen über die nicht-chemische Seite der Einrichtung von analytischen Fabriklaboratorien machen H. Benedikt in Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 78; 1902 und Samter im „Laboratoriumsbuch für die Einrichtung von Laboratorien".

schiedener Weise ausgeführt und bis zu sehr verschiedenem Grade fortgesetzt.

Zum groben Pulverisieren von harten Körpern (Erzen und diesen darin analogen Substanzen) eignen sich da, wo die Berührung mit Eisen nicht schädlich ist, Eisenmörser mit Stößel, die von 1—20 l und darüber fassen.



Fig. 10. Zerkleinerungsmörser.

Eine gute Mörservorrichtung zeigt Fig. 10. Statt der Keule ist hier ein, in einem am Boden angegossenen Zapfen geführter, schwerer, fast kugelförmiger Körper vorhanden, der durch eine Kurbel im Kreise herumgeführt wird und leicht herausgehoben werden kann.

Bei fein stäubenden Körpern wird der doppelte Übelstand der Belästigung des Operierenden und des Substanzverlustes dadurch vermieden, daß man um den Rand des Mörsers eine Art Sack bindet, der sich oben verengert und dort um das Pistill festgebunden ist. Bei gesundheitsschädlichen Substanzen ist diese Vorsicht besonders anzuempfehlen.

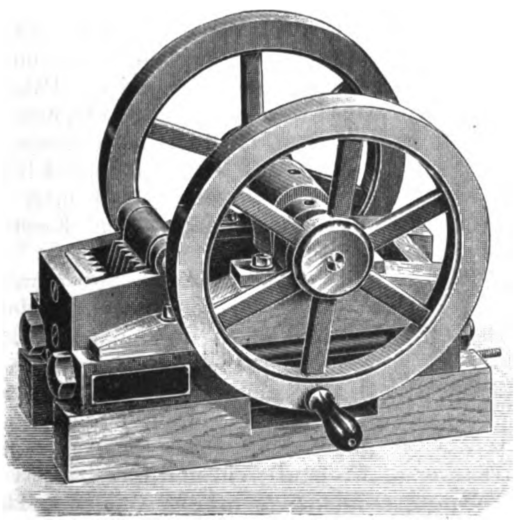


Fig. 11.

Es ist fast immer nötig, die im Mörser befindliche Masse von Zeit zu Zeit durch ein Sieb zu treiben und den groben Rückstand für sich zu pulvern.

Für sehr harte Erze u. dgl. kann man mit großem Vorteil den mechanischen Steinbrechern (Quetschwerken) nachgeahmte Vorrichtungen benutzen, die in Fig. 11 und 12 in kleinerer Ausführungsform mit zurückgeschlagenem Deckel gezeigt ist (Lieferant: Krupp-Gruson-

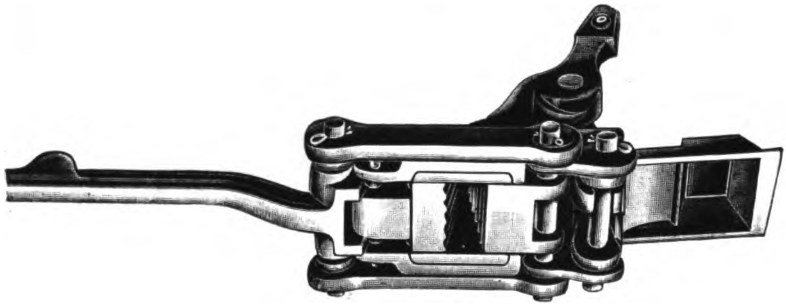


Fig. 12. Laboratoriumssteinbrecher.

Werk, Magdeburg). Wenn es sich nur um kleine Mengen handelt, benutzt man den bekannten Stahlmörser der Laboratorien, der für Fälle, wo ein Stäuben vermieden werden soll, oben mit einer aufgeschraubten Messingkappe versehen wird.



Fig. 13.

Mangels eines Stahlmörsers kann man sich oft in folgender Weise helfen. Man wickelt die Stückchen der Substanz in zähes, nicht leicht faserndes Papier ein und bearbeitet dieses Paket mit einem schweren Hammer auf einer harten Unterlage. Dabei geht allerdings ein wenig der Substanz verloren, die sich in das Papier so hineinschlägt, daß man sie nicht gut ohne Mitnahme von Fasern herauslösen kann.

Weniger harte Substanzen pulverisiert man meist in Mörsern oder Reibschalen aus Porzellan oder Steingut, die an härtere Körper etwas von ihrer Masse abgeben würden. Auch kaffeemühlenartige Apparate werden aus diesem Material angefertigt, ebenso wie aus Eisen.

In größeren Fabriken, wo häufig ein und dieselbe Art von Substanz gepulvert werden muß, wendet man mechanische Zerkleinerungsapparate an, wie kleine Kugelmühlen, glatte, geriffelte oder Stachel-Walzwerke, Apparate von Kaffeemühlen-Form, kleine Kollergänge u. dgl.

Für die Zerkleinerung von zähen Substanzen und für solche von ganz unregelmäßiger Form müssen häufig besondere Apparate an-

gewendet werden, die bei den betreffenden Kapiteln beschrieben sind. Hier können Zerschneideapparate nach dem Prinzip der Häckselmaschinen, Kaffeemühlen, Stachelwalzen usw. passend sein.

Für alle Zerkleinerungsapparate ohne Ausnahme gilt die Regel, daß sie in allen ihren Teilen für eine gründliche Reinigung zugänglich sein sollen und eine solche auch wirklich regelmäßig erfahren.

Das feine Pulverisieren für die Analyse selbst wird je nach der Beschaffenheit der Substanz in Mörsern von Achat, Porzellan oder Stahl vorgenommen, wie aus der allgemeinen Analyse bekannt, und wird in der Regel mit Beuteln durch Seidengaze (Müllergaze) verbunden. Eine Reihe von Konstruktionen, die das Pulvern von Hand durch Motorbetrieb ersetzen, sind beschrieben worden. Eine dieser Ausführungsformen ist in Fig. 13 gezeigt (vgl. auch Mathesius, Chem.-Ztg. **38**, 1015; 1914).

B. Abwägen.

In keinem Laboratorium darf natürlich eine richtige Analysenwage fehlen, mit der man in frisch justiertem Zustande bis auf 0,1 mg ablesen kann. Die Wage stellt man am besten in das gegen Norden orientierte Wägezimmer auf soliden, in die Mauer eingelassenen Trägern, welche die Unterlagsplatte tragen. Alle Beobachtungen sind nur bei geschlossenem Wagekasten auszuführen. (Über die noch feineren Probierwagen für Edelmetalle wird an passendem Orte berichtet werden.)

Im nachfolgenden sind beherzigenswerte Vorschriften für das Arbeiten mit der Wage angeführt, die aus Kohlrausch „Praktische Physik" entnommen sind.

Aufstellung, Prüfung und Gebrauch der Wage.

„Schneiden und Pfannen müssen ganz rein sein. Sie werden mit einem Pinsel von Staub gereinigt oder mit einem Leder geputzt. Ein kleines Stäubchen oder Fäserchen kann die Einstellungen verderben.

Man stellt mit den Fußschrauben das Senkel oder die Libelle ein; besitzt die Wage keine solche Vorrichtung, so setzt man eine Dosenlibelle auf den Fuß der Wage oder nivelliert nach einem Senkel, welchem man den arretierten Zeiger parallel stellt. Nun löst man die Arretierung aus, korrigiert ein etwaiges gröberes einseitiges Übergewicht und überzeugt sich, daß alsdann die Wage eine stabile Gleichgewichtslage hat. Sollte das Gleichgewicht labil sein (die Wage „umschlagen"), so wird zunächst das in der Mitte befindliche Laufgewicht herabgeschraubt, bis dies beseitigt ist.

Die Empfindlichkeit der Wage wird durch das Hinauf- oder Herabschrauben des genannten Laufgewichtes reguliert; sie läßt sich aus der Schwingungsdauer beurteilen, deren zweiter Potenz sie für eine bestimmte Wage proportional ist. Die Dauer einer Schwingung ist bei der langarmigen Wage etwa zwischen 10 und 15 Sek., bei der kurzarmigen zwischen 6 und 10 Sek. zu wählen. Eine größere Schwingungsdauer verursacht Zeitverlust, stärkere Dämpfung und meistens Unregelmäßigkeiten der Einstellung, welche die größere Empfindlichkeit nutzlos machen.

Nun wird mittels der für diesen Zweck vorhandenen Einrichtung (Laufgewicht am Ende des Balkens; Durchbohrung des vertikalen Laufgewichtes; drehbarer Arm usw.) bewirkt, daß die unbelastete Wage um den mittelsten Teilstrich nach beiden Seiten gleich weit schwingt. Eine Unsymmetrie von einigen Zehnteln eines Skalenteils, die mit der Zeit auch immer wieder entstehen kann, mag man mit den Fußschrauben korrigieren, deren eine man um gleich viel verkürzt, wie man die andere verlängert.

Prüfung der Wage. In erster Linie ist zu fordern, daß die Wage wiederholt arretiert und ausgelöst, dieselbe Einstellung zeigt und daß die Schwingungen nur langsam abnehmen. Fehlerquellen können von dem Lockern einer Verschraubung am Wagebalken herrühren, oder von einer Unsauberkeit, ungeeigneter Gestalt oder Verletzung der Schneiden oder Pfannen.

Arretiert soll der Zeiger gerade über dem mittleren Teilstrich stehen; die Arretierung soll den Balken beiderseitig gleichzeitig loslassen.

Die Gleicharmigkeit prüft man durch beiderseitges Aufsetzen von hinreichend großen Gewichtstücken, welche sich das Gleichgewicht halten: ihre Vertauschung darf die Einstellung nicht ändern. Es ist endlich nicht überflüssig, zu prüfen, ob ein Gewicht auf jeder Stelle der Wagschale gleich wirkt.

Einem raschen Gange der Reiterverschiebung oder der Arretierung hilft man durch Abwischen mit einem Läppchen eventuell mit einer Spur Petroleum nach. Die Reiterverschiebung soll durch Anschläge vor dem Anstoßen an den Balken geschützt sein.

Als Größe des Skalenteiles am Zeiger empfiehlt sich etwa das Millimeter. Zur Vermeidung der Parallaxe beim Ablesen spiele die Zeigerspitze dicht vor oder besser über der Teilung. Eine vor der Teilung fest angebrachte Lupe, etwa eine auf die Glaswand geklebte Linse von geeigneter Brennweite erleichtert das Ablesen.

Daß die beiden gewöhnlichen Schalen einander genau gleich sind, ist nebensächlich; eine etwa vorhandene kürzere Wagschale aber soll der anderen an Gewicht genau gleich sein.

Gebrauch der Wage. Der Tisch der Wage soll vor Erschütterungen vom Fußboden geschützt stehen, auch vor Verbiegungen durch Auflegen des Arms gehütet werden; die Wage ist ferner vor Ungleichheiten der Erwärmung zu bewahren. Zweckmäßig stellt man sie auf breite und hohe, weiche Kautschukstopfen, auf denen eine Auflageplatte aus Messing oder Blei zu liegen kommt. Gegen Rost oder Luftfeuchtigkeit kann unter Umständen ein Gefäß mit Ätzkalk oder Calciumchlorid im Wagekasten angebracht sein. Das Auflegen von Gewichten geschieht nur bei arretierter Wage. Pendelschwingungen der Schalen während der Wägung können zu Fehlern Veranlassung geben.

Bei der endgültigen Wägung sind Luftströmungen, die auch z. B. durch geringe Erwärmung des zu wägenden Körpers entstehen können, zu vermeiden. Der Wagekasten wird selbstverständlich geschlossen. Grobe Fehler können, wenn Glasteile frisch geputzt sind, durch elektrische Entladungen entstehen.

Einen gegebenen abzuwägenden Körper legt man gewöhnlich links; soll dagegen eine bestimmte Menge, etwa Flüssigkeit oder Salz hergestellt werden, so pflegt die rechte Schale bequemer zu sein."

Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 251; 1917) verlangt mit Recht, daß das „leere" und „volle" Gefäß von annähernd demselben Anwärmungsgrad immer nach der gleichen Zeit gewogen werden sollen, andernfalls besonders bei Verwendung von Porzellangeräten Fehler von mehreren Milligrammen gemacht werden. Benützen von Exsiccatoren hält Winkler für schädlich.

Die Eichung des Gewichtssatzes.

(Nach T. W. Richards.)

(Aus Stock und Stähler, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse.)

„Für die Verwendbarkeit des Gewichtssatzes zu den gewöhnlichen analytischen Zwecken ist es nicht notwendig, daß die Genauigkeit der Gewichte eine absolute, d. h. daß ihre Masse durchaus gleich den entsprechenden Teilen des Urkilogramms sei. Wohl aber muß das Massenverhältnis der einzelnen Stücke des Satzes zueinander stimmen, oder aber man muß, wenn dies nicht der Fall ist, die Korrektionen für die einzelnen Gewichte kennen.

Man eicht den Gewichtssatz nach dem sogenannten Substitutionsverfahren, bei welchem die Gewichte der Stücke unter Zuhilfenahme einer geeigneten Tara miteinander verglichen werden. Ungleicharmigkeit der Wage verursacht hierbei keinen Fehler.

Als Tara benutzt man einen Hilfsgewichtssatz, an dessen Stelle auch eine andere Tara, z. B. feines Schrot, benutzt werden könnte. Sollten die gleichnamigen Stücke des zu prüfenden Satzes nicht bereits mit unterscheidenden Zeichen versehen sein, so hole man dies durch vorsichtiges Eindrücken von Punkten auf den zweiten und weiteren Stücken nach. Um Verwechselungen zu verhüten, gewöhne man sich daran, die gleichnamigen Stücke immer in der gleichen Folge im Kasten unterzubringen.

Da man die Bruchteile eines Zentigramms durch Verschieben des Reiters wägt, läßt man die im Gewichtssatz enthaltenen Gewichte, welche kleiner als ein Zentigramm sind, bei der Eichung unberücksichtigt. Für letztere ist es notwendig, daß man aus den Dezi- und Zentigrammen ein Gramm zusammenstellen kann. Fehlt dazu ein 1-cg-Stück, so ersetzt man es durch einen ja ebenfalls 1 cg wiegenden Reiter, der durch Umbiegen eines Schenkels besonders kenntlich gemacht wird.

Man beginnt mit dem Vergleichen der 1-cg-Stücke. Nachdem das erste von ihnen auf die linke Wageschale gelegt ist, bringt man die Wage durch eine dem Hilfsgewichtssatz entnommene Tara und Verschieben des Reiters auf dem rechten Wagebalken ins Gleichgewicht. Aus Gründen, welche sich aus dem weiteren Verfahren ergeben, sorge man, auch später, dafür, daß der Reiter nicht nahe an die Balkenenden kommt. Zweckmäßigerweise legt man hier z. B. ein 5-mg-Gewicht auf die rechte Wageschale; der Reiter wird sich dann, sobald die Wage im Gleichgewicht ist,

wovon man sich durch Schwingungsbeobachtungen überzeugt, auf der Mitte des Balkens, dicht am Teilstrich 5, befinden. Man liest seine Stellung genau ab.

Jetzt ersetzt man das erste 1-cg-Gewicht durch das zweite und bringt die Wage, ohne sonst etwas an der Tara zu ändern, durch Verschieben des Reiters wie vorher genau ins Gleichgewicht. Offenbar unterscheiden sich die Gewichte der beiden so verglichenen 1-cg-Stücke um den Betrag, welcher der Differenz der Reiterstellungen bei beiden Wägungen entspricht. Indem man nun vorläufig die willkürliche Annahme macht, daß das Gewicht des ersten 1-cg-Stückes richtig ist, berechnet man das Gewicht des zweiten 1-cg-Stückes, indem man 1 cg um die gefundene Differenz vermehrt oder vermindert. Um sicher zu sein, daß die Wage keine Änderung erfahren hat, bringt man noch einmal das erste Gewicht auf die linke Wageschale und wiederholt die Wägung. Danach verfährt man in derselben Weise mit dem dritten 1 cg-Stück, indem man es mit dem ersten oder zweiten vergleicht und so sein Gewicht ermittelt. Dann geht man zur Prüfung des 2-cg-Stückes über. Man tariert zunächst wie vorher, zwei 1-cg-Stücke aus, indem man nun 1,5 cg Tara aus dem Hilfsgewichtssatz auf die rechte Wageschale bringt, vertauscht sie gegen das 2-cg-Stück und erfährt so dessen Gewicht. Darauf kommt das 5-cg-Stück zum Vergleich mit dem 2-cg- und den drei 1-cg-Stücken. In entsprechender Weise fährt man fort, indem man jedes Stück des Gewichtssatzes mit jedem anderen derselben Größe und mit der Summe aller kleineren Bruchgewichte vergleicht. Man erhält so eine Anzahl unabhängiger Gleichungen, und zwar eine weniger als die Zahl der Gewichte, so daß man die Gewichte aller Stücke berechnen kann, sobald man den Wert eines einzigen festlegt, wie es hier vorläufig für das erste 1-cg-Stück geschah. Von ihm ausgehend, berechnet man die anderen Gewichte durch einfache Addition und Subtraktion. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der vollständig durchgeführten Eichung eines Gewichtssatzes, wobei eine Wage benutzt wurde, welche $^1/_{10}$ mg zu wägen gestattete.

Die erste Spalte enthält die den geprüften Gewichtsstücken aufgeprägten Nennwerte; die zweiten und dritten Stücke gleichen Wertes sind durch beigefügte Striche unterschieden. Durch die Einklammerung der Zahlen wird angedeutet, daß es sich nicht um wirkliche Gewichte, sondern um die Stücke mit dem betreffenden Prägungswert handelt. In der zweiten Spalte steht das Resultat der Wägung: es sind die zum Vergleich benutzten Gewichtsstücke und die gefundenen Gewichtsdifferenzen angegeben. Diese Zahlen liefern durch einfache, im Kopf auszuführende Addition und Subtraktion die in Spalte 3 verzeichneten vorläufigen Gewichtswerte für die einzelnen Stücke des Satzes. Die so ermittelten Zahlen weichen, wie man sieht, bei den größeren Stücken beträchtlich vom Nennwert ab. Dies erklärt sich nicht etwa dadurch, daß die Gewichte tatsächlich so falsch sind, sondern daraus, daß man bei der Prüfung von dem kleinen 1-cg-Stück ausgegangen ist und daß die prozentual bedeutenden Korrektionen der kleinsten Gewichte diejenigen der größeren in immer steigendem Maß beeinflussen. Von diesem Fehler befreit man sich, nachdem alle Wägungen beendet sind, nachträglich, indem man nun

Nennwert des Gewichtsstückes in g	Resultat der Substitutionswägung	Gefundener Wert in g	Die aus dem Gewicht des 50-g-Stückes 50,0825 g, für die einzelnen Stücke berechneten Werte	Korrektion
1	2	3	4	5
(0,01)	vorläufig als richtig angenommen	0,01	0,0100	0
(0,01′)	= (0,01) + 0,1 mg	0,0101		+ 0,1 mg
(0,01″) [Reiter]	= (0,01′) — 0,1 mg	0,0100		0
(0,02)	= (0,01′) + (0,01″) — 0,1 mg	0,0200	0,0200	0
(0,05)	= (0,02) + usw.[1] + 0,1 mg	0,0502	0,0501	+ 0,1 mg
(0,1)	= (0,05) + usw. — 0,1 mg	0,1002	0,1002	0
(0,1′)	= (0,1) ± 0	0,1002		0
(0,2)	= (0,1) + (0,1′) — 0,1 mg	0,2003	0,2003	0
(0,5)	= (0,2) + usw. — 0,2 mg	0,5008	0,5008	0
(1)	= (0,5) + usw. — 0,1 mg	1,0017	1,0017	0
(1′)	= (1) ± 0	1,0017		0
(1″)	= (1) — 0,1 mg	1,0016		— 0,1 mg
(2)	= (1) + (1″) + 0,1 mg	2,0034	2,0033	+ 0,1 mg
(5)	= (2) + (1) + (1′) + (1″) — 0,2 mg	5,0082	5,0082	0
(10)	= (5) + (2) + (1) + (1′) + (1″) — 0,1 mg	10,0165	10,0165	0
(10′)	= (10) + 0,1 mg	10,0166		+ 0,1 mg
(20)	= (10) + (10′) + 0,2 mg	20,0333	20,0330	+ 0,3 mg
(50)	= (20) + (10) + (10′) + (5) + (2) + (1) + (1′) + (1′) + (1″) — 0,5 mg	50,0825	50,0825	0

die neue und endgültige Annahme macht, daß nicht das kleinste, sondern das größte der untersuchten Gewichtsstücke, in unserem Falle also das 50-g-Stück, dessen Gewicht vorläufig zu 50,0825 g gefunden wurde, das richtige, seinem Nennwert entsprechende Gewicht, 50,0000 g, besitzt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich das endgültige Gewicht eines jeden kleineren Gewichtsstückes, wenn man bei diesem in Spalte 3 verzeichneten Gewichtswert mit $\frac{50,0000}{50,0825}$ multipliziert. Die etwas umständliche Rechnung läßt sich folgendermaßen umgehen. Man berechnet, wieviel ein jedes kleinere Gewichtsstück wiegen müßte, wenn das Gewicht des 50-g-Stückes gleich dem zunächst gefundenen vorläufigen Wert, hier also 50,0825 g, wäre und das Verhältnis aller Gewichte zueinander genau dem Prägungswert entspräche. Für das 20-g-Stück beispielsweise findet man $\frac{50,0825 \cdot 20}{50}$ g = 20,0330 g. In Spalte 4 sind die so für alle Gewichtsstücke berechneten Werte enthalten. Subtrahiert man sie von

[1]) „usw." bedeutet die Summe aller kleineren Gewichtsstücke.

den Zahlen der dritten Spalte, so bekommt man ohne weiteres die gesuchten, in Spalte 5 zusammengestellten Korrektionen für die einzelnen Stücke. Das Vorzeichen der Korrektion für ein einzelnes Gewichtsstück kann positiv oder negativ sein; dementsprechend ist bei einer Wägung mit diesem Stück das gefundene Gewicht um den betreffenden Betrag zu vermehren oder zu vermindern. Ist z. B. das Gewicht des Stückes zu klein, die Korrektion also negativ, so muß sie vom Resultate einer Wägung mit diesem Gewicht abgezogen werden; man hat ja bei der Wägung das dem betreffenden Stück fehlende Gewicht durch andere Gewichte oder Verschieben des Reiters nach dem Balkenende hin ausgleichen müssen, also ein in Wirklichkeit zu hohes Gewicht gefunden.

Wie die Tabelle zeigt, überschreitet die Korrektion bei dem hier geprüften Gewichtssatz nur bei dem 20-g-Stück den Betrag von $^1/_{10}$ mg. Die an anderen Stellen berechneten Abweichungen von $^1/_{10}$ mg können unberücksichtigt bleiben, da die benutzte Wage ja nur auf $^1/_{10}$ mg genau zu wägen gestattet. Die von zuverlässigen Firmen bezogenen analytischen Gewichtssätze sind in der Regel so genau gearbeitet, daß sich die Anbringung von Korrektionen bei Wägungen, deren Genauigkeit $^1/_{10}$ mg nicht überschreitet, erübrigt. Anders ist es natürlich, wenn man empfindlichere Wagen benutzt, die z. B. noch $^1/_{100}$ mg zu wägen erlauben.

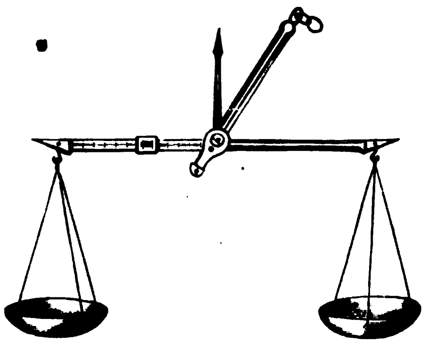


Fig. 14. Handwage.

Die Prüfung des Gewichtssatzes ist nach längerem Gebrauch der Gewichte gelegentlich zu wiederholen."

Tarier- und Handwagen. Praktisches Wägen. Außer der genauen Analysenwage[1]) hat man natürlich gröbere und feinere Wagen für größere Substanzmengen, namentlich die sog. Tarierwagen, die meist ohne Glaskasten angewendet werden. Für viele Fälle ist eine (schon mit Glaskasten versehene) Mittelqualität von Wage sehr bequem, die noch 1 mg abzulesen gestattet und namentlich dazu dient, etwas größere Mengen von Substanz abzuwägen, die man dann zu einem bestimmten Volum auflöst, von dem man einen aliquoten Teil für die Analyse herausnimmt.

Für Zwecke, bei denen eine noch geringere Genauigkeit ausreicht, sind sehr bequem die bekannten Handwagen der Apotheker mit Hornschalen, die an Seidenschnüren hängen, und in denen die Substanz direkt in der Schale abgewogen wird. Eine handliche Form dieser Wagen zeigt Fig. 14. Hier ist der eine Wagebalken in 100 Teile abgeteilt, und ein Gleitgewicht gestattet ohne weiteres, Hundertstel von Gramm bis zu einem ganzen Gramm abzuwägen, während für größere

[1]) Über Neuerungen im Präzisionswagenbau für die chemische Industrie berichtet Arndt (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 14, 38; 1906).

Mengen noch gewöhnliche Gewichte in die dazu gehörige Schale gelegt werden.

Solche Handwagen werden meist nur für Belastungen bis auf ca. 30 g und eine Genauigkeit von 10 mg angewendet; doch gibt es auch solche für 100 g und darüber.

Beim Gebrauche dieser Handwagen faßt man sie oben an der Handhabe und hält sie so, daß die Seidenschnüre straff angezogen sind, und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob sie im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man dies durch kleine Papierstücke, Schrote, Tariergranaten u. dgl. m. her. Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muß man sie auf einer einfachen chemischen Tarierwage abwiegen. Zum Abwägen in Bechergläsern, Uhrgläsern usw. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vorteil liegt gerade in der außerordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen.

In vielen Fällen reicht das Wägen auf der Handwage oder genaueren Tarierwage aus. Das Wägen auf der genauen Analysenwage ist dann überflüssig, wenn die unvermeidlichen Analysenfehler größer sind als der durch das Abwägen auf der Hand- oder Tarierwage gemachte Wägefehler (s. a. Kempf, Chem. Ztg. 36, 1349; 1912).

Zum Eichen der Literkolben und für viele andere Zwecke sollte man eine Tarierwage besitzen, die man bis 2 kg belasten kann, und die dabei noch für 50 mg einen Ausschlag gibt. Auf dieser können sogar für manche analytische Zwecke Wägungen vorgenommen werden, z. B. für Feuchtigkeitsermittelung von Kohlen, Koks, Salz usw., wobei man 100 g und mehr abwägt.

Einerlei, welche Wage man benutzt, ein möglichst rasches Abwägen ist stets anzustreben. Denn wie sollten die im Fabriklaboratorium nötigen zahlreichen täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte? Man hat deshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich möglichst nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser usw., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für allemal mit dem Diamanten auf das betreffende Glasgefäß, oder man bezeichnet die Gefäße mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch oder auf einer neben der Wage liegenden Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefäßen (z. B. von Platintiegeln oder den am meisten benutzten Uhr- oder Bechergläsern) auswendig. In den meisten Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Korrektion des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln.

Sehr bequem ist es, wenn sehr häufig in einem und demselben Gefäße abgewogen werden muß, sich dafür aus Kupfer-, Nickel-, Aluminiumblech u. dgl. eine Tara zurechtzuschneiden, die einfach auf die andere

Wagschale gelegt wird. Selbstverständlich muß diese Tara öfters verifiziert werden. Sogar für Platintiegel bei Gewichtsanalysen kann man dieses sehr zeitersparende Verfahren bei gehöriger Umsicht anwenden.

Wenn man nicht in der Hornwagschale selbst abwägt, so benutzt man für veränderliche Substanzen verstöpselte Wägegläschen, am besten solche, die auf der Wagschale stehen können [1]), sonst aber kleine Bechergläschen, Uhrgläser u. dgl. Sehr bequem sind die aus Glas, Aluminiumblech, Celluloid u. dgl. angefertigten Wägeschalen (Fig. 15), aus denen man die Substanz leicht ausschütten kann. Oft genügt Glanzpapier. In allen Fällen liegt auf der anderen Wagschale schon die betreffende Tara, die man nur verifiziert.

Ferner ist es in Fabriklaboratorien außerordentlich bequem, die sehr häufig vorkommenden Gewichtsmengen durch ein einziges Gewicht zu repräsentieren, das man sich aus Aluminium- oder Nickelblech u. dgl. herstellt und durch Abfeilen justiert. Um z. B. bei Chlorkalkanalysen nach der später zu gebenden Vorschrift ohne Umrechnung an der Bürette gleich Prozente von bleichendem Chlor ablesen zu können, muß man stets 7,092 g Chlorkalk abwägen und wird sich dafür ein Stück Blech von genau diesem Gewichte, mit deutlicher Bezeichnung desselben, herstellen, das gleich im Wagenkasten liegen bleibt.



Fig. 15. Wägeschale.

Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten, kleinen Hornlöffel (oder auch der Löffel aus Porzellan oder Glas). Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel usw. nötig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Übung tut hierbei außerordentlich viel und läßt das richtige Gewicht oft auf das erste Mal bis auf wenige Milligramme treffen. Das Abwägen von genau 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g usw. hat den Vorteil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Prozente.

Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas usw. in das Zersetzungsgefäß vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Größe eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäß.

Wo der Wassergehalt durch Trocknen im Exsiccator bestimmt werden soll, wägt man gleich in derselben offenen Schale ab, die in den Trockenschrank usw. kommen und dann wieder zurückgewogen werden soll. Tiefere Gefäße, wie Bechergläser, sind hier nicht am Platze, weil die Verdunstung des Wassers darin nicht genügend durch Luftwechsel befördert wird. Auch wo man zu glühen hat, kann man die Substanz in der zu benutzenden Platin- oder Nickelschale direkt abwägen, bei geringerem Erfordernis an Genauigkeit sogar in blanken Eisenschälchen.

[1]) Solche mit übergreifender Kappe nach Guttmann (Chem.-Ztg. 30, 25; 1904) sind recht praktisch.

Genaues Wägen. Eine Korrektion für die Wägung in der Luft ist nach den Ausführungen von Jul. Wagner (Maßanal. Studien, S. 37) weder für das abweichende spez. Gewicht verschiedener Titersubstanzen, noch für die Verschiedenheit der Ein- und Auswage mit Messing- bzw. Platingewichten erforderlich, da die Fehler unmerklich klein sind.

Für sehr genaue Analysen wird man nach Göckel (Zeitschr. f. Chem. App.-Kunde 1, 76; 1906) mit richtig justierten Bergkrystallgewichten wägen, wodurch für die meisten Wägungen die Angaben direkt auf den luftleeren Raum reduziert werden. Kuhn (Chem.-Ztg. 34, 1097; 1910) gibt einige Winke für das Abwägen bei genauen Analysen.

Eine für viele Fälle in technischen Laboratorien gebräuchliche und sehr empfehlenswerte Art des Abwägens ist die, daß man die dem gesuchten Bestandteile entsprechende Menge (oder unter Umständen ein Mehrfaches desselben) abwägt, was dann gestattet, aus den verbrauchten Kubikzentimetern der Titerflüssigkeit, bei gasvolumetrischen Analysen aus der entwickelten Gasmenge, den gesuchten Prozentgehalt ohne jede Rechnung oder mittels einer einfachen, im Kopfe vorzunehmenden Multiplikation oder Division abzulesen. Wir werden im folgenden viele Beispiele hiervon finden, und sei hier nur je eines davon angeführt. Im Chlorkalk wird das „bleichende Chlor" gesucht, und die Penotsche Arsenlösung entspricht hiervon 0,1 Gramm-Molekel, also 3,546 g im Liter oder 0,003546 g pro Kubikzentimeter. Folglich löse ich 20 $\times$ 0,3546 g = 7,092 g Chlorkalk zu einem Liter, nehme hiervon 50 ccm = 0,3546 g und titriere dies aus; dann zeigt jedes Kubikzentimeter der Arsenlösung 1% bleichendes Chlor. Will ich in einem Kalkstein das Calciumcarbonat auf gasvolumetrischem Wege bestimmen, so überlege ich, daß 1 ccm CO_2 (auf 0° und 760 mm reduziert) = 1,9768 mg CO_2 = 4,4968 mg $CaCO_3$. Wäge ich also 0,2248 g des Kalksteins ab, so entspricht jedes Kubikzentimeter des gefundenen Kohlendioxyds immer 2% $CaCO_3$.

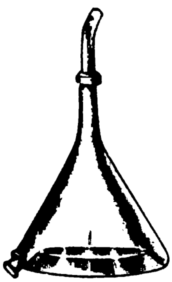
C. Auflösen, Aufschließen, Abdampfen.

In vielen Fällen kann man die Substanz gleich in dem Gefäße abwägen, in dem sie aufgelöst oder aufgeschlossen werden soll. Dies erspart Zeit und verhütet die Möglichkeit eines Substanzverlustes bei der Überführung vom Wägegefäß in das Auflösungs- oder Aufschließungsgefäß. Aber noch wichtiger ist es, das letztere so zu wählen, daß es seinem Zwecke vollkommen entspricht, auch wenn dies die Benutzung als Wägegefäß verhindert.

Diese Gefäße sind fast immer darauf einzurichten, daß man sie erwärmen kann. Wo weiter nichts als dies zu beachten ist, genügen Bechergläser, Porzellanschalen u. dgl. Wo aber bei der Operation ein Spritzen eintreten kann, muß einem dadurch entstehenden Verluste vorgebeugt werden. Man verlasse sich nicht darauf, daß ein solcher bei Anwendung recht großer Schalen oder Bechergläser nicht eintreten werde; darüber kann man sich sehr täuschen, und zudem verursacht die Anwendung so großer Gefäße andere Unbequemlichkeiten und Ungenauigkeiten. Man nehme also solche Operationen nur in engeren

Bechergläsern oder in Erlenmeyer-Kolben vor, die man dabei bedeckt. Hierzu eignen sich gewöhnliche Uhrgläser nicht, weil diese bei stärkerer Dampfentwicklung leicht an einer Seite emporgehoben werden, und Flüssigkeit dort herausgeworfen werden kann. Man nehme also in der Mitte durchbohrte Uhrgläser oder, was sehr zweckmäßig ist, Trichter mit abgesprengtem Halse, die man nach der Operation mit wenigen Tropfen Wasser in- und auswendig abspritzen kann. Je weniger Flüssigkeit man bekommt, desto besser, da man dadurch das Abdampfen beschleunigen oder auch ganz vermeiden kann.

Das Abdampfen wird, wenn nicht viel einzudampfen ist, am besten im Auflösungsgefäße selbst vorgenommen, vor allem dann, wenn man nicht vorher zu filtrieren braucht, und wenn auch eine spätere Fällung u. dgl. gleich in demselben Gefäß stattfinden soll. Aber bei größeren Mengen und namentlich wenn man nicht im Kochen konzentrieren kann, sondern langsamer verdampfen muß, kann man nur Gefäße mit größerer, leichtem Luftwechsel ausgesetzter Oberfläche, also Schalen, verwenden. Am besten bringt man über diesen einen Trichter nach V. Meyer und Treadwell (Fig. 16) an.


Fig. 16. Trichter.

Alkalisch reagierende Flüssigkeiten sollten womöglich nicht eingedampft werden, jedenfalls nicht in Bechergläsern aus Thüringer weichem Glas. Am zweckmäßigsten ist das Konzentrieren schwach saurer Lösungen, welche nach erfolgtem Konzentrieren, wenn erforderlich, alkalisch gemacht werden.

Als Ersatz für Drahtnetze und Sandbäder schlagen Fritsch und Venator (Chem. Ztg. 24, 286; 1900) Aluminiumplatten von 3—4 mm Stärke vor, unter Verwendung eines runden Fletscher-Brenners bei größeren, eines Bunsenbrenners bei kleineren Dimensionen, was sich als recht praktisch herausgestellt hat.

Zuweilen kommt es darauf an, bei der Verdampfung eine Berührung mit den CO_2- und SO_2-haltigen Flammengasen zu vermeiden, was durch die Art der Erhitzung besorgt werden muß; vgl. weiter unten.

D. Fällen, Auswaschen und Filtrieren von Niederschlägen.

Was das Ausfällen von Niederschlägen betrifft, so ist dem darüber aus der allgemeinen Analyse Bekannten nur wenig zuzusetzen. Man ist in Fabriklaboratorien, und zwar mit vollem Rechte, meist nicht so ängstlich in bezug auf das lange Stehenlassen nach dem Fällen und vor der Filtration, als dies in wissenschaftlichen Laboratorien noch heut üblich ist. Man hat sich durch genaue Untersuchungen längst überzeugt, daß man häufig auch da, wo früher ein 12—24stündiges Absitzen nach der Fällung vorgeschrieben war, ebenso gute Resultate bekommt, wenn man die Flüssigkeit sich klären läßt, was nach einer halben Stunde, in anderen Fällen nach 1—2 Stunden eintritt, und dann sofort filtriert, z. B. bei der Molybdänfällung der Phosphorsäure, bei

der Barytfällung der Schwefelsäure, selbst bei der Magnesiafällung der Phosphorsäure u. dgl. m. Allerdings sind dabei auch meist bestimmte Bedingungen zu beobachten; so z. B. muß man bei der Fällung von Schwefelsäure die Lösung in vollem Kochen halten und die Bariumchloridlösung in heißem Zustande, bei Gegenwart von Ammonsalzen in einem Gusse, zufügen, ohne das Kochen zu unterbrechen, damit der Niederschlag grobkörnig ausfällt. In anderen Fällen muß man während des Fällens fortwährend umrühren, was heute durch die mechanischen Rührwerke der Laboratorien (die Rabesche Turbine usw.) erleichtert wird.

Schon in wissenschaftlichen Laboratorien ist es sehr angebracht, daß man die Reagenzien in Lösungen von bestimmter Stärke herstellt, die auf den Flaschen selbst bezeichnet wird. Noch wichtiger ist dies aber in technischen Laboratorien, weil es die Arbeit ungemein beschleunigt, wenn man gleich von vornherein weiß, wieviel man von jeder Lösung für die einzelne Operation braucht, was gerade bei Fällungen am wichtigsten ist. Hier kommt es natürlich in erster Linie darauf an, von dem fällenden Reagens nicht zu wenig zuzusetzen; aber auch ein Zuviel kann sehr schädlich sein, wenn dadurch ein Mitreißen des Reagens in den Niederschlag (wie bei Bariumchlorid in das Bariumsulfat) oder eine Wiederauflösung desselben u. dgl. verursacht wird. Dies wird verhütet, sobald die Lösungen eine bestimmte Stärke haben, wenn man, wie ja auch sonst zu empfehlen, immer dasselbe oder doch annähernd dasselbe Gewicht Substanz zur Analyse verwendet und dann von dem Reagens ein bestimmtes, abgemessenes Volum zusetzt, das sicher genügend, aber auch nicht sehr erheblich im Überschusse ist. Man wird dann statt öfterer Tastproben, die immer wieder Aufenthalt durch Umrühren und Klären veranlassen, mit einer einzigen Kontrollprobe auskommen.

Beim Auswaschen wird man in den meisten Fällen einen ungemein großen Vorteil dadurch erreichen, daß man mit fast siedendem Wasser arbeitet. Bei richtiger Manipulation, d. h. wenn man so arbeitet, daß nie ein Erkalten der Flüssigkeiten eintritt, geht dann die Filtration in ungleich kürzerer Zeit als sonst von statten und wird viel weniger Waschwasser gebraucht. Während z. B. der Analytiker im wissenschaftlichen Laboratorium für die Aufschließung von Schwefelkies, Filtration vom Rückstand, Ausfällung des Eisenhydroxyds, Fällung des Bariumsulfats, Trocknen und Glühen des Niederschlages 2—3 Tage braucht, beendigt der geübte Fabrikchemiker diese Arbeit in ebensoviel Stunden, und zwar in der Mehrzahl der Fälle mit größerer Sicherheit und Genauigkeit, und zwar gerade durch Beobachtung der eben gegebenen Vorschriften.

In technischen Laboratorien kommt häufiger als in wissenschaftlichen das Verfahren vor, die Filtration und das Auswaschen eines Niederschlages dadurch zu umgehen, daß man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum bringt und einen aliquoten Teil davon abpipettiert oder auch, was keinen Aufenthalt verursacht, durch ein trockenes Filter gießt. Dies kann natürlich nur dann geschehen, wenn nicht der Niederschlag, sondern die klare Flüssigkeit weiter untersucht werden soll, und

es beschleunigt dann allerdings die Arbeit sehr. Man darf aber nicht übersehen erstens, daß durch das Volum des Niederschlags ein gewisser Fehler entsteht, den man für genauere Arbeit in Rechnung bringen muß, zweitens, daß in manchen Niederschlägen durch „Adsorption" usw. mehr von den löslichen Teilen zurückgehalten wird, als den Zwischenräumen des Niederschlages entspricht. Auch das Filtrierpapier kann manchmal der Flüssigkeit durch Adsorption gewisse Bestandteile entziehen; in solchen Fällen muß man die erst durchfiltrierten Anteile der Flüssigkeit verwerfen oder das Filtrieren unterlassen und die klare Flüssigkeit durch vorsichtiges Abgießen vom Niederschlage trennen; bei durch die Luft veränderlichen Flüssigkeiten wird mit Vorsicht (um Aufrühren zu vermeiden) die Pipette in den Literkolben usw. direkt eingesenkt.

So selbstverständlich es auch ist, daß grobe Fehler entstehen, wenn die Pipette nicht wirklich genau einen aliquoten Teil des Meßkolbens abliefert, so wird doch in dieser Beziehung so oft gesündigt, daß auch an dieser Stelle ein Hinweis darauf nicht unterbleiben soll.

Um schleimige Niederschläge gut filtrieren zu können, fügt Dittrich (Ber. 37, 1840; 1904), vor dem Filtrieren zum gefällten Material durch Schütteln mit Wasser zu Brei zerkleinertes Filterpapier, am besten Nr. 589 von Schleicher und Schüll, zu. Die Firma bringt neuerdings Tabletten aus leicht zerfaserbarem Filtrierstoff für die Herstellung solchen Filterbreis in den Handel. Der Niederschlag vermischt sich mit der Filtermasse und läßt sich rasch und klar filtrieren und auswaschen. Der Glührückstand besteht dann aus einem feinen Pulver und nicht aus wenigen harten Brocken. Das gleiche empfiehlt Bornemann (Chem. Ztg. 32, 257; 1908). Das Verfahren ist nur dann statthaft, wenn bei Weiterverarbeitung der Niederschläge die beigemischte Filtersubstanz nicht stört (vgl. auch Hackl, Chem. Ztg. 43, 70; 1919).

Zsigmondy und Bachmann (Zeitschr. f. anorg. Chem. 103, 119; 1918) haben in den „Membranfiltern" (zu beziehen von E. de Haën, Chem. Fabrik „List" in Seelze bei Hannover) ein Filtermaterial geschaffen, das alle mikroskopischen und auch größere ultramikroskopische Teilchen zurückhält. Die Oberfläche der „Membranfilter für analytische Zwecke" ist so glatt und feinporig, daß auch die feinsten Niederschläge nicht eindringen und die feuchten oder getrockneten Niederschläge sich quantitativ vom Filter durch Abpinseln usw. leicht entfernen lassen. Mit Hilfe dieser Membranfilter (für deren Benutzung Zsigmondy und Jander genaue, durch de Haën beziehbare Anleitungen [s. a. Zeitschr. f. anal. Chem. 58, 241; 1919] gegeben haben) läßt sich für alle sonst schwer filtrierbaren Niederschläge eine wesentliche Beschleunigung des Analysenganges durchführen, so daß für Spezialfälle die Anwendung der Membranfilter in der technischen Analyse sehr empfohlen werden kann (vgl. hierzu Moser und Kittl, Chem. Ztg. 44, 637; 1920).

Das „Klettern von Niederschlägen" wird nach Bunge (Pharm. Zentralhalle 54, 616; 1913) dadurch vermieden, daß die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen wässeriger Saponinlösung geschlagen wird. Der gebildete Schaum hüllt den Niederschlag ein, wobei das Filtrieren leicht

vonstatten geht. Durch Ziehen eines wenige Millimeter breiten Streifens von Kollodion an der Oberseite der Gefäße (Abdampfschalen, Bechergläser u. dgl.) läßt sich das Überkriechen von Salzen hintanhalten (vgl. Robinson, Chem. Zentralbl. 1918, I, 768).

Zum Filtrieren wähle man Trichter von richtigem Winkel (60°), in die man die Filter vollständig glatt hineinlegen kann, weil sonst die Flüssigkeit zu langsam durchläuft. Daß man auch bei der Auswahl des Filtrierpapieres darauf sehen muß, schnell filtrierendes und zugleich dichtes Papier zu erhalten, ist selbstverständlich. Man arbeitet heut für analytische Zwecke fast nur mit fertig geschnittenen und durch Behandlung mit Salzsäure und Flußsäure aschenfrei gemachten Filtern. Bruhns (Chem. Ztg. 44, 207; 1920) empfiehlt eine zweckmäßige Arbeitsweise zur Erhöhung der Filtriergeschwindigkeit. Man legt demnach das Filter in den Trichter derart ein, daß die bisher in dreifacher Lage befindliche Hälfte des Filters gelockert und wie eine Zunge in dem Trichter schwebend erhalten wird. In dieser Lage wird das Filter so lange festgehalten, bis die zu filternde Flüssigkeit eingegossen ist. Durch Erhöhung der Filterfläche erzielt man auch eine Verbesserung der Filtration besonders bei schnell verstopfend wirkenden Niederschlägen. Allerdings ist ein quantitatives Auswaschen des Niederschlages ausgeschlossen.

Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 251; 1917) empfiehlt das Filtrieren von Niederschlägen über einen Wattebausch. Faltenfilter sind wegen des zu schwierigen Auswaschens selbst für technische Laboratorien nur in dem Falle zu empfehlen, wo kein Auswaschen erforderlich ist, also z. B. wenn man die Flüssigkeit auf bestimmtes Volum gebracht hat und einen aliquoten Teil des Klaren zur Analyse verwenden will. Um das Auswaschen ungefärbter Niederschläge zu erleichtern, bringt die Firma Schleicher und Schüll schwarze Rundfilter in den Handel, die indes den Nachteil eines großen Aschengehaltes aufweisen (Windisch, Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1460; 1910).

Die Beschleunigung der Filtration durch Filterpumpen ist in technischen Laboratorien, abgesehen von einzelnen Fällen besonders schwierig zu behandelnder Niederschläge, nicht sehr üblich, schon darum, weil man meist eine größere Anzahl von Filtern auf einmal im Gebrauche hat, und weil die das Reißen der Filter verhüten sollenden Kunstgriffe für Massenanalysen zu umständlich sind. Anwendung von Platinkonusen vermindert wesentlich die Gefahr des Reißens der Filter. Jedes Laboratorium sollte immerhin eine Wasserluftpumpe besitzen, von der es ja eine Menge von Konstruktionen gibt. Zur Aufnahme des Filtrates benutze man dann, um Unfälle durch den Luftdruck zu verhüten, jedenfalls die starkwandigen „Filtrierkolben" (Fig. 17) mit seitlichem Ansatz.

Für die meisten Zwecke gewährt es eine ganz genügende Beschleunigung der Filtration, wenn man die Trichter mittels eines kurzen Kautschukschlauches mit einem 20—25 cm langen Abfallrohre verbindet, das am besten mit einer Schleife versehen wird (Fig. 18). Dies hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn das Filter so gut am Trichter anliegt, daß die durch das Abfallrohr verursachte Saugung durch den Nieder-

schlag hindurch wirkt, und nicht Nebenluft eindringt. Annähernd derselbe Zweck wird durch Anwendung von Trichtern mit recht langen, nicht zu weiten Röhren erreicht.

Die in der Literatur in vielfachen Ausführungsformen beschriebenen Apparate zum selbsttätigen Auswaschen der Niederschläge sind für genauere Arbeiten nicht zu empfehlen. Solche Apparate sind von Angelucci (Gazz. chim. ital. 35, II, 142; 1905), Machan und Neumayer (Chem. Ztg. 31, 113; 1907) und Leiser (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 999; 1907) angegeben worden und sind wie die Apparate für Massenfiltrationen (s. hierzu Täubel [Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 3, 45; 1908]) von den meisten Apparatehandlungen zu beziehen.

Statt der gewöhnlichen Filter wird in vielen Fällen der Gooch-Tiegel (Fig. 19) angewendet. Diese Tiegel, die je nach den Umständen aus Porzellan oder Platin gefertigt werden, haben einen siebartig durchlöcherten Boden, auf den, falls sie nicht nur zum Trocknen, sondern (namentlich bei Platin) auch

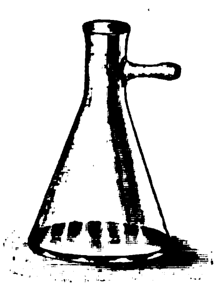


Fig. 17. Filtrierkolben.

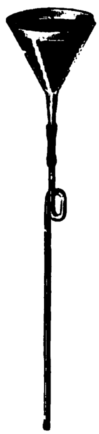


Fig. 18. Filtriertrichter.

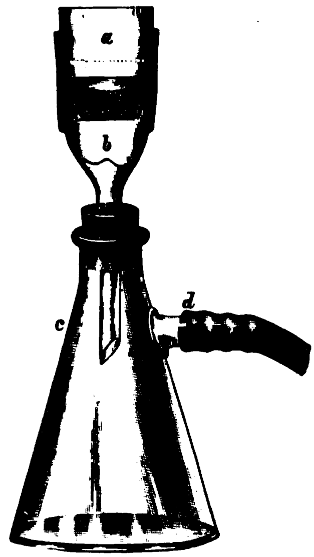


Fig. 19. Goochtiegel mit Saugflasche.

zum Glühen gebraucht werden sollen, ein flacher, schalenartiger Untersatz paßt. Auf dem Siebboden wird ein Asbestfilter in folgender Weise hergestellt. Erst kommt eine Lage von langfaserigem Asbest, dann kurzfaseriger Asbest, beide vorher mit Königswasser und darauf mit Wasser gewaschen, darauf ein Siebplättchen von Platin oder Porzellan und darüber wieder feinfaseriger Asbest (über Asbestqualitäten vgl. Schuppli, Chem. Zentralbl. 1918, II, 1076). Der Tiegel *a* wird nun vermittels eines ganz dünnen, weiten Gummirohres auf einem Vorstoß *b* befestigt, dessen enger Hals in den Hals eines Filtrierkolbens *c* eingesetzt wird, so daß man von dem Seitenstutzen *d* aus das Vakuum einer Filterpumpe wirken lassen kann. Man läßt zunächst destilliertes Wasser durchgehen, um lose Fäserchen wegzuspülen, nimmt dann den Tiegel ab, trocknet ihn unter denselben Um-

ständen wie später mit dem Niederschlage und wägt. Hierauf wird er als Filtriertrichter benutzt, so daß der Niederschlag sich auf der Asbestunterlage ansammelt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen kommt der Tiegel wieder in den Trockenschrank, den man in diesem Falle beliebig hoch erhitzen darf, wie es der besondere Fall mit sich bringt. Will man über freier Flamme glühen, so muß man den Untersatz benutzen. Man kann mit derselben Füllung viele Bestimmungen hintereinander ausführen, und noch viel mehr, wenn man den oberen Teil des Inhaltes entfernt, ohne das Asbestfilter zu beschädigen. Schleicher und Schüll-Düren liefern Papier-Filtereinsätze für Gooch-Tiegel von bestimmten Abmessungen. Nach Hibbard (Chem. Zentralbl. **1915**, II, 628) kann man sich zur Filtration brauchbaren Papierbrei selbst dadurch herstellen, daß Filtrierpapier in 25%iger Salpetersäure so lange geschüttelt wird, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist, der säurefrei gewaschen und mit Wasser aufgeschlämmt wird. Vollers (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1272; 1905) beschreibt eine zweckmäßige Modifikation des Goochtiegels, bei der die Sauglöcher parallel zur Bodenfläche gehen, und das Herausfallen von Filtermaterial vermieden wird, Richards (Chem. Zentralbl. **1910**, I, 221) schlägt eine Form mit trichterförmig erweiterten Rand vor, die das Eingießen aus weithalsigen Gefäßen erleichtert.

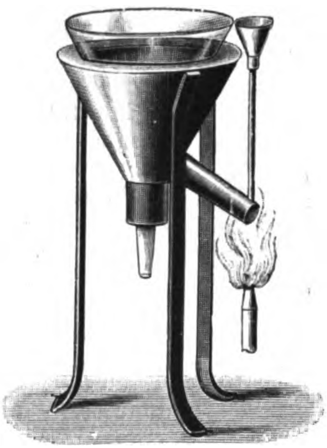


Fig. 20. Heißwassertrichter.

Für den Gebrauch in technischen Laboratorien hat sich der Neubauer-Tiegel (geliefert von W. C. Heraeus, Hanau) sehr bewährt. Er enthält ein Platinschwammfilter auf dem Siebboden eines Platintiegels, ist sofort fertig zum Gebrauche und erheblich bequemer in der Verwendung als der Asbest-Goochtiegel. Die Selbstherstellung solcher Tiegel, die in Amerika unter dem Namen Munroetiegel bekannt sind, beschreibt Snelling (Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1633, s. a. Swett, ebenda **1909**, II, 1691). Der Bruncksche Tiegel (ebenfalls von W. C. Heraeus) ist ein durchlochter Porzellantiegel mit eingebranntem Platinschwammboden (s. hierzu de Vries, Chem. Zentralbl. **1909**, II, 2058).

Zum Heiß-Filtrieren dienen meist die bekannten Heißwassertrichter. Eine etwas abgeänderte Form derselben, zum Nachfüllen von Wasser eingerichtet, zeigt Fig. 20. Bequem ist auch die in Fig. 21 gezeigte Form eines Trichters mit sehr dünner kupferner oder bleierner Schlange, die durch strömenden Wasserdampf geheizt wird. In allen jenen Fällen, in denen die Temperatur des zu filtrierenden Niederschlags und Flüssigkeit nicht verändert werden darf (wegen Krystallisation oder in Lösung gehen), ist die Anwendung doppelwandiger, stark evakuierter Trichter, System Dewar-Weinhold, zu empfehlen.

Ganz vermieden wird die Filtration der Niederschläge durch ein Verfahren, welches zugleich das Trocknen und Glühen derselben erspart, also eine ganz enorme Zeitersparnis bedeutet, aber nur in einzelnen Fällen anwendbar ist, nämlich durch die Zentrifugiermethode. Hierbei werden die Fällungen des Niederschlages in Gefäßen von der Fig. 22 dargestellten Form ausgeführt, welche unten in ein enges, unten geschlossenes Rohr auslaufen. Auf diesem ist eine empirisch festgestellte Skala eingeätzt, welche anzeigt, welchen Raum ein in der Flüssigkeit entstandener und noch in dieser befindlicher Niederschlag irgendeiner bestimmten Substanz für eine bestimmte Gewichtseinheit einnimmt, wenn er durch Anwendung von Zentrifugalkraft auf ein möglichst geringes Volum gebracht worden ist. Die Skala zeigt entweder das Gewicht des Niederschlages in Milligramm oder auch direkt die Bruchteile von Prozenten des gesuchten Bestandteiles bei Anwendung einer bestimmten Menge der Originalsubstanz an.



Fig. 21. Heißfiltrationstrichter.

Eingeführt hat sich die Zentrifugiermethode für Abmessung von Niederschlägen namentlich für die Bestimmung von Phosphor, besonders in Eisen und Stahl, wo der Phosphormolybdänniederschlag gemessen wird; auch zu derjenigen von Harnsedimenten, Cellulose in Futtermitteln u. dgl.; noch mehr, natürlich mit Röhrchen von anderer Form, in anderen speziellen Fällen wie zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, des Wassergehaltes der Butter, zur schnellen Sedimentierung von bazillenhaltigen Flüssigkeiten u. dgl. (s. Richards, Ber. 40, 2771; 1907; Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 104; 1905; Jansen, Chem. Weekbl. 5, 591; 1908).

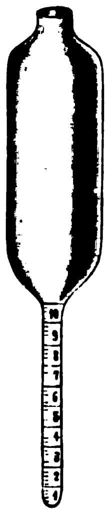


Fig. 22. Zentrifugiermeßgefäß.

E. Trocknen und Glühen.

Das Trocknen der ausgewaschenen Niederschläge im Trichter verursacht bei Vorhandensein eines Trockenschrankes keinerlei Mühe, aber doch immer einen gewissen Aufenthalt, der in Betracht kommt, wenn das Resultat schnell abgeliefert werden soll. Man kann die Zeit des Trocknens ganz bedeutend abkürzen, wenn man den Trichter auf einem Blechkonus oder abgesprengten Becherglase direkt über einer mit der Lampe erhitzten Eisenplatte, Drahtnetz u. dgl. aufstellt; doch führt dies leicht zum Springen der Trichter. Man greift deshalb, wo es angeht, zu der ja auch für wissenschaftliche Zwecke vielfach angewendeten Verbrennung der feuchten Filter im Platintiegel. Man hebt zu diesem Zwecke das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrierpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und ganz gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr großen Teile weg-

zunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direkt in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt. Auf diese Weise kann man ohne alles Bedenken Niederschläge wie Bariumsulfat, Ammonium-Magnesiumphosphat, Calciumoxalat, Kieselsäure usw. behandeln. Diese Methode der direkten Filterveraschung ist mindestens ebenso genau, als die indirekte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlages mit der Federfahne oder dem Platinspatel und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen, und die Verkohlung des feuchten Filters ist eine vollständigere als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare teerartige Verkohlungsprodukte liefert. Für viele Zwecke ist die Anwendung des Platin-Veraschungsdeckels für Tiegel von Heraeus, Hanau (Gutbier, Chem. Ztg. 34, 211; 1910) vorteilhaft. Der Vorteil besteht in rascher, vollkommener Veraschung bei niederer Temperatur, ohne daß ein Zusammenbacken der Substanz stattfindet.

Ist der geglühte Niederschlag in seinem äußeren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu korrigieren. So behandelt man das geglühte Bariumsulfat, welches grau statt weiß ist, mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man Magnesiumpyrophosphat, wenn es eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nötigenfalls wiederholt) und glüht, bis die Masse rein weiß oder grauweiß ist. Es ist jedoch zu betonen, daß auch bei der direkten Verkohlung des feuchten Filters samt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird.

Wenn ein Niederschlag nicht schließlich geglüht, sondern bei 100°, 110° u. dgl. getrocknet und so gewogen werden muß, so ist es sehr zeitraubend, erst das leere Filter und dann nochmals dasselbe mit Niederschlag bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Mehr zu empfehlen ist folgendes Verfahren:

Man nimmt zwei Filter von möglichst gleichem Durchmesser, trocknet sie vollständig, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Schere kleine Stückchen von dem schwereren ab, bis beide Filter sich vollkommen im Gleichgewichte halten. Alsdann filtriert man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrierpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während $1-2^1/_2$ Stunden (je nach der Natur und Größe des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank; beim Wägen wird das leere Filter als Tara für das volle auf die rechte Wagschale gelegt.

In Westeregeln hat man (nach Mitteilung von J. Stroof) gefunden, daß die bei 120° getrockneten Filter beim späteren Auswaschen mit Alkohol und Trocknen auf 110°, wie es bei den gewissen Pottasche-Analysen vorkommt, um mehrere Milligramm an Gewicht zunehmen. Durch Versuche hat man festgestellt, daß bei Anwendung von 90 ccm

Alkohol zum Auswaschen diese Gewichtszunahme 5 mg beträgt, was man vom Kaliumplatinchlorid abzieht.

Rüdorff (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 633; 1890) empfiehlt, das leere Filter in einem zylindrischen Wägegläschen 30 Minuten lang im Trockenschrank zu halten, den Deckel aufzusetzen, 30 Minuten lang (nicht im Exsiccator) abzukühlen, 10 Minuten lang in der Wage stehen zu lassen; es wird dann gewogen und, nachdem es den Niederschlag empfangen hat, genau ebenso lange erwärmt und abkühlen gelassen, ehe man wieder wägt.

Elektrisch geheizte Trockenschränke sind für das Arbeiten von großem Vorteil. Die Einregulierung der Temperatur ist einfach, die Temperaturkonstanz befriedigend. Von Heraeus, Hanau, werden derartige elektrisch geheizte Trockenschränke (Temperaturbereich 60° bis 250°) mit automatisch wirkendem, stromsparenden Temperaturregler geliefert.

Das Glühen geschieht auch in Fabriklaboratorien womöglich in Platintiegeln, wenn es sich um Wägen auf der chemischen Wage handelt; dabei wird am besten eine feste Tara benutzt (s. S. 33). Das Glühen größerer Mengen von Substanz, wo man nicht auf das einzelne Milligramm zu gehen braucht, zu Wasserbestimmungen u. dgl. kann in blanken Eisenschalen vorgenommen werden. Zweckmäßig sind Geräte aus Quarzglas, ebenso aus geschmolzenem Eisenoxyd und Zirkon (s. E. Bayer, Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 485; 1910) sowie Magnesia (Wedekind, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 303; 1913). Nickeltiegel werden häufig zu Schmelzoperationen mit Alkalien und Natriumsuperoxyd verwendet. Reinnickeltiegel halten wesentlich mehr Schmelzen aus als mit S, Cu und Cr verunreinigte (Trautmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 703; 1913). Für Schmelzoperationen mit Ätznatron können auch Aluminiumgeräte angewandt werden. Für manche Aufschlußzwecke, z. B. Chromeisenstein mit Schwefelsäure, ferner für Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade, werden Weichbleischalen (7 cm breit, 3,5 cm hoch, 3 mm stark) empfohlen (Hütter, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 380; 1919).

Erwähnt sei hier noch, daß der Praktiker den Tiegel, falls nicht eine hygroskopische Substanz vorliegt, nach dem Glühen in der Regel nicht im Exsiccator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock u. dgl. erkalten läßt, und daß ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgen kann.

Als Exsiccatoren sind diejenigen zu empfehlen, welche der Luft freien Austritt und Eintritt gestatten, wobei sie aber ein Chlorcalciumrohr (manchmal auch ein Natronkalkrohr) passieren muß. Für manche Zwecke eignen sich elektrisch heizbare Exsiccatoren, welche auch für Evakuierung eingerichtet sind (Scheermesser, Chem. Ztg. 27, 175; 1903).

Zum Reinigen der Platintiegel empfiehlt es sich, feinen Sand („Seesand") mit konzentrierter, roher Salzsäure anzurühren und, nach wiederholtem Abgießen der überschüssigen Säure, von der mit Säure durchfeuchteten Sandmasse mittels eines Glaslöffelchens etwas in den

zu reinigenden Tiegel zu bringen und denselben damit abzureiben. Die Reinigung vollzieht sich auf diese Weise rasch und die Platinsachen halten sich stets vollkommen blank.

Schädigende Einflüsse auf Platintiegel. Platintiegel unterliegen häufig einer raschen Zerstörung. Die Ursachen dieser bei Verwendung der Tiegel zum Glühen des Magnesiumammoniumphosphats hat Heraeus (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 917; 1902 und **20**, 1893; 1907) näher untersucht. Es wurde gefunden, daß die Zerstörung in einer reduzierenden Wirkung des bei zu starkem Glühen zersetzten Ammoniaks auf den Niederschlag beruhe, wodurch zur Bildung von brüchigem Phosphorplatin Anlaß gegeben wird. Im allgemeinen sind zu hohe Glühtemperaturen zu vermeiden, da die Carbide, Silicide, Boride und Phosphide des Platins durch Reduktion der betreffenden Salze erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur entstehen.

Das Glühen von Platintiegeln in reduzierenden Gasen, auch in Acetylen ist wegen leicht eintretender Reduktion zu vermeiden. Ebenso soll nach einer Mitteilung von Heraeus das Veraschen von organischer Substanz stets bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden und das Glühen auf dem Gebläse oder im Roeßlerschen Ofen erst dann geschehen, wenn alle Kohle verbrannt ist.

Schmelzende Alkalien, kohlensaure Alkalien bei Gegenwart von Schwefel, ebenso Cyanide, Nitrate und Verbindungen des Blei, Antimons, Arsens, Silber, Zinn und Wismut sollen in Platingefäßen nicht auf höhere Temperaturen erhitzt werden.

Leicht schmelzende Metalle und leicht reduzierbare Metalloxyde sind selbstverständlich ganz vom Glühen in Platintiegeln auszuschließen, ebenso alle Substanzen, die Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Phosphor abgeben können.

Ein häufiges Reinigen der Tiegel durch Abreiben mit Seesand trägt zur Erhaltung des Platingerätes bei, da oberflächlich gebildete Legierung durch das Abscheuern entfernt wird.

Heraeus in Hanau liefert Platintiegel mit verstärkten Rand zur Verhütung des Deformierens. Goldplatingeräte (90% Au, 10% Pt) werden von Heraeus zu geringeren Preisen als Platingeräte geliefert, dürfen aber nicht bei Temperaturen, die 900° übersteigen, verwendet werden. Schon die volle Hitze des Bunsenbrenners kann den Gerätschaften gefährlich werden. (Über Palladium-Goldgeräte vgl. Chem. Zentralbl. **1918**, I, 817; **1919**, II, 756; **1920**, II, 157.)

Crookes (Chem. Zentralbl. **1908**, II, 371) schlägt den Gebrauch von reinen Iridium- und Rhodiumtiegeln vor. Iridium ist hart wie Stahl, die Tiegel werden durch Stöße usw. kaum beschädigt. Der Kohlenstoff der nicht leuchtenden Bunsenflamme, der Schwefel des Leuchtgases, stundenlanges Erhitzen von Phosphorsäure oder von Magnesiumpyrophosphat und Kohle greifen den Ir-Tiegel nicht an. Kieselsäure oder Silicate können im Tiegel erhitzt, Pb, Zn, Ni, Au, Fe können im Tiegel geschmolzen werden, ohne daß nach dem Auswaschen ein Gewichtsverlust nachzuweisen wäre. Zn mit etwas $ZnCl_2$ geschmolzen, greift den Tiegel etwas an, ebenso schmelzendes KOH, aber weniger, als einen

Platintiegel. Rhodiumtiegel sind ebenso widerstandsfähig wie Iridiumtiegel, besitzen vor diesen den Vorteil, daß die leichter und billiger sind. Iridium- und Rhodiumtiegel werden von Johnson und Matthey Ltd., London, hergestellt.

F. Erhitzungsvorrichtungen.

Wo man Gas zur Verfügung hat, ist natürlich dieses dem Chemiker von seiner Studienzeit vertraute, zugleich bequemste und reinlichste Erhitzungsmittel allen übrigen vorzuziehen. Den Bunsenbrenner hier zu beschreiben, ist überflüssig; doch seien hier, als weniger allgemein bekannt, folgende Spezialbrenner angeführt:

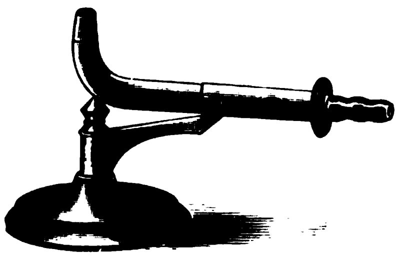


Fig. 23. Berthelot-Brenner.

1. Der Brenner mit horizontal abgebogenem Rohre (Fig. 23), in Frankreich als Berthelot-Brenner bezeichnet. Man hat auch solche Brenner, die um ein Scharnier drehbar sind. Ihr Vorteil in gewissen Fällen leuchtet ein; namentlich da, wo leicht Überkochen eintreten kann, und da, wo nicht genügend Raum in der Höhe für einen Bunsenbrenner vorhanden ist.

2. Der Müncke-Brenner (Fig. 24) eignet sich namentlich zum Ersatz des Erhitzens im Gasgebläse. Man kann damit leicht in wenigen Minuten Soda zum Schmelzen bringen, also Silicataufschließungen und ähnliche Operationen ohne Gebläse vornehmen, wobei auch nicht so

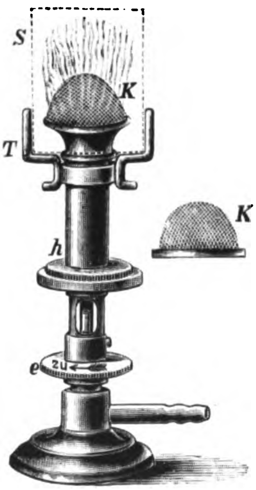


Fig. 24. Müncke-Brenner.

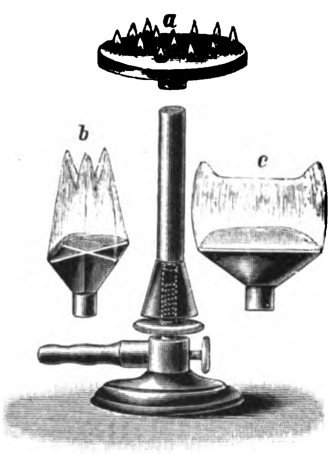


Fig. 25. Teclu-Brenner.

leicht ein mechanisches Fortreißen von Substanz wie beim Gebläse vorkommt.

3. Der Teclu-Brenner in seinen größeren Formen hat dieselbe Wirkung wie der vorgenannte und gestattet durch seine verschiedenen Aufsätze auch Erhitzung in milderer Form (Fig. 25).

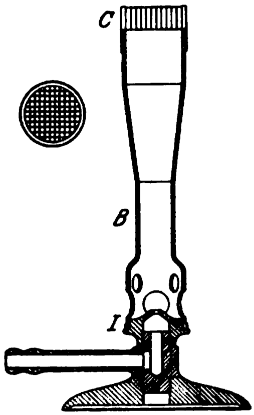


Fig. 26. Méker-Brenner.

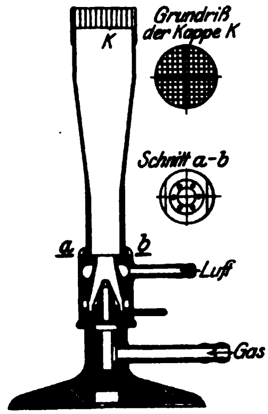


Fig. 27. Méker-Brenner.

4. Der Méker-Brenner (Chem. Ztg. 33, 1143; 1909) (Fig. 26), der sich durch große Homogenität und hohe Temperatur der Flamme und durch geringen Gasverbrauch auszeichnet, wird auch als Druckluftbrenner (Fig. 27) zur Erzielung sehr hoher Temperaturen ausgeführt (Bezugsquelle: P. F. Dujardin und Co., Düsseldorf). Es gibt auch mehrflammige Méker-Brenner, die zur Erhitzung von Muffelöfen mit Vorteil Verwendung finden.

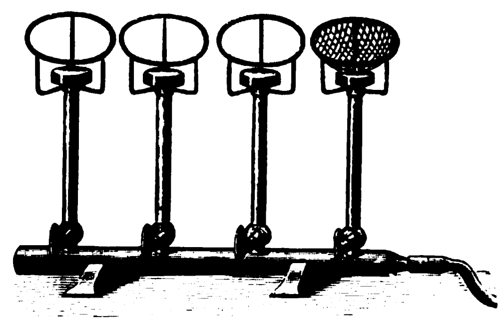


Fig. 28. Mehrflammen-Brenner.

5. Der Mehrflammen-Brenner, von dem Fig. 28 eine der vielen Formen zeigt, dient sowohl zum Erhitzen von Röhren, als auch zu der gleichzeitigen Erhitzung mehrerer Gefäße, von denen jedes einzelne besonders reguliert werden muß.

Eine Form desselben (nach Wießnegg) zeigt sich auch in Fig. 29, wo er zur Erhitzung einer Muffel dient. Dieser Apparat, der für viele Zwecke im analytischen Laboratorium sehr gute Dienste leisten kann, ist in Deutschland (natürlich abgesehen von Probierlaboratorien) nicht so sehr verbreitet, wie er es verdient.

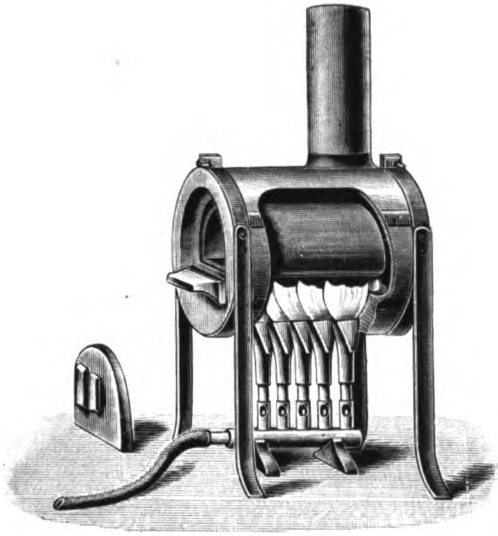


Fig. 29. Muffel-Ofen.

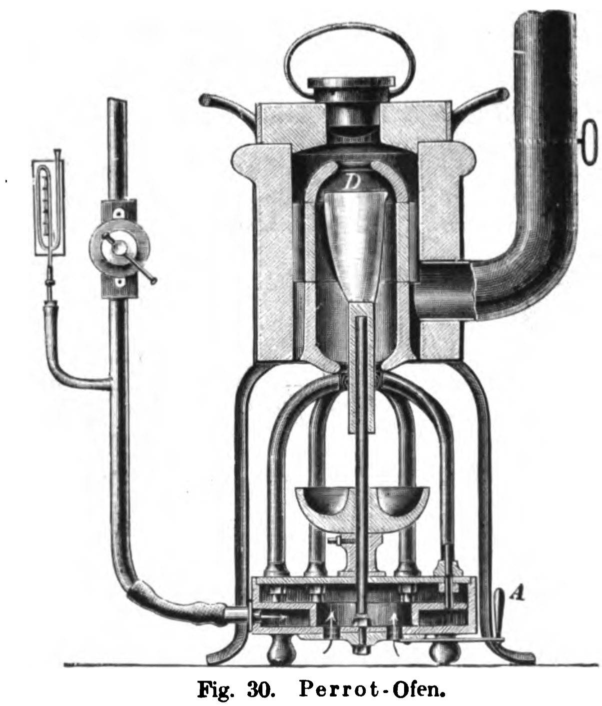


Fig. 30. Perrot-Ofen.

Die Fletcher-Gasöfen in ihren mannigfachen Formen dienen mehr für präparative Zwecke als für Analysenoperationen, können aber doch bei gewissen technischen Prüfungen sehr gute Verwendung finden. Für hohe Temperaturen bis zur vollsten Weißglut dienen die Gasöfen von Perrot (Fig. 30), von Seger, von Rößler und von Heinicke (Fig. 31) und viele andere.

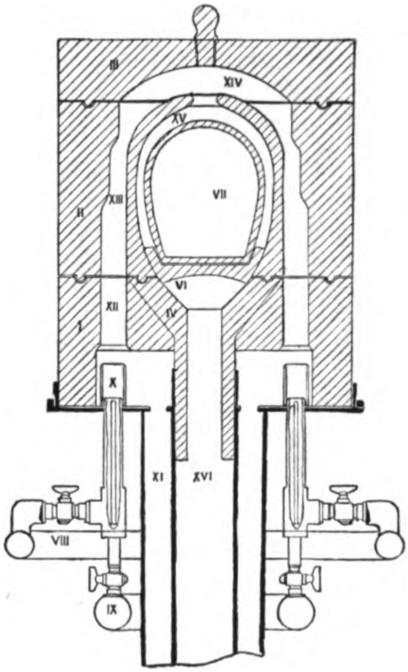


Fig. 31. Heinicke-Ofen.

In Fällen, wo man nicht mit der direkten Flamme erhitzen darf, sind dem analytischen Chemiker die Drahtnetze vertraut, ebenso auch die Asbestpappe. In technischen Laboratorien, wo viele Gefäße auf einmal zu erhitzen sind, ist ein flacher Eisenkasten, mit einigen Millimetern Sand bedeckt, sehr bequem; fast noch besser ist ein Doppelblech ohne Sand, d. h. zwei Schwarzblechscheiben, die durch Nieten im Abstande von ca. 5 mm voneinander gehalten werden, und die dadurch ein Heißluftbad ergeben; ferner das Aluminiumblech (S. 36). Diese Vorrichtungen dienen zum Erhitzen auf 110—200° oder auch darüber; wo man nicht über 100° zu gehen braucht, ist ein flacher Kasten als Dampfbad in den meisten Fabriken leicht anzubringen, den man für noch gelindere Erhitzung durch Bedecken mit ein wenig Sand in ein Sandbad umwandeln kann. Dies eignet sich namentlich zum Digerieren mit

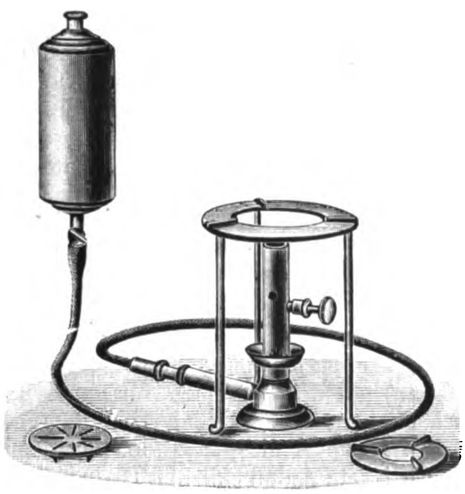


Fig. 32. Spiritus-Bunsenbrenner.

niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten (Alkohol, Benzol, Äther usw.).

Viel weniger bequem haben es die Fabriklaboratorien, denen kein Gas zur Verfügung steht. Früher mußte man sich mit der Berzeliusschen Spirituslampe, mit Holzkohlenöfen u. dgl. schlecht und recht helfen. Man besitzt aber neuerdings Vorrichtungen, welche mit anderen Brennmaterialien genügende Hitzegrade hervorbringen. Hiervon seien erwähnt: der Spiritus-Bunsenbrenner, Fig. 32, der Benzinbunsenbrenner von Barthel, Fig. 33, usw. Selbst Röhrenöfen für organische Elementaranalysen mit Benzinfeuerung bekommt man jetzt in den Apparatenhandlungen, die absolut gefahrlos sein und eine höhere Hitze als Gasöfen geben sollen.

Für Acetylen ist der gewöhnliche Bunsenbrenner nicht ohne weiteres zu benutzen. Für diese Verwendung muß die Düsenöffnung verkleinert und das Brennerrohr an der Mündung nicht weiter als 5 mm gewählt

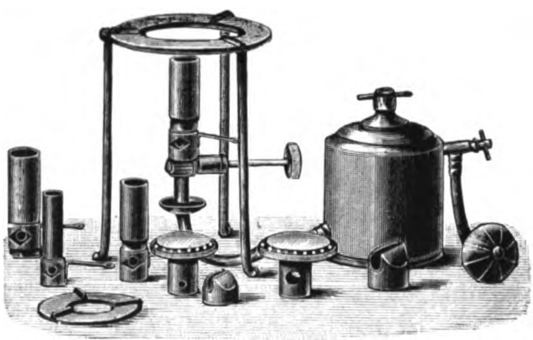


Fig. 33. Barthel-Brenner.

werden. Der Gasdruck muß 180—200 mm Wassersäule betragen. Man beachte, daß die Acetylenflamme sehr heiß ist. Geeignete Brenner geben Stadelmann & Co. (D. R. P. 163030, Chem. Zentralbl. 1905, II, 1297) an.

Henri St. Claire Deville hat einen Universalofen für schweres Mineralöl als Brennstoff konstruiert (gebaut von Wießnegg in Paris), der als Muffelofen, Röhrenofen und Tiegelofen dient und eine Temperatur von 1300° gibt. Mit Koks kann man in passenden Zug- oder Gebläseöfen natürlich noch weiter kommen.

Elektrische Öfen und Heizplatten verschaffen sich in den technischen Laboratorien immer größere Verbreitung. In Fig. 34 ist ein elektrisch geheizter Tiegelglühofen (Bezugsquelle: W. C. Heraeus, Hanau) gezeigt, der sich für den Laboratoriumsbetrieb außerordentlich eignet und besonders dort seine Verwendung findet, wo die reduzierende Atmosphäre der Gasflamme zu rascher Zerstörung der Platintiegel Anlaß gibt. Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 289; 1910) beschreibt einen von ihm konstruierten Tiegelglühofen

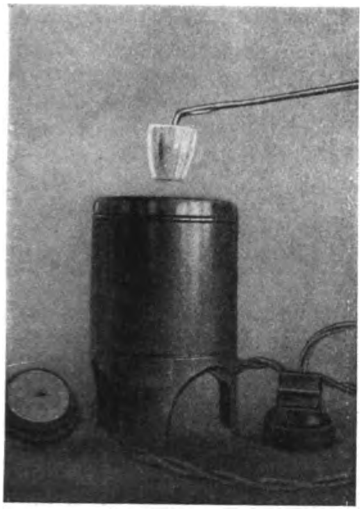


Fig. 34. Tiegelglühofen von Heraeus.

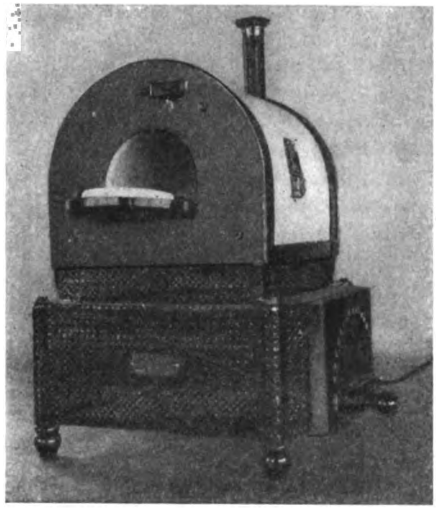


Fig. 35. Elektrischer Muffelofen von Heraeus.

aus Silundummaterial, der bis 1600° brauchbar ist (Bezugsquelle: Prometheus, Frankfurt a. M.-Bockenheim). Einen größeren elektrischen Muffelofen von Heraeus zeigt Fig. 35. Besondere Vorsicht ist beim Anheizen dieses Ofens zu gebrauchen. Wird zu schnell angeheizt (d. h. der Vorschaltwiderstand zu rasch ausgeschaltet), dann brennt der Platinwiderstand (dünne Platinfolie) recht rasch durch, was zu kostspieligen Reparaturen Anlaß gibt. Von Heraeus werden selbsttätige Temperaturregler für elektrische Öfen geliefert, welche bei Erreichung einer bestimmten Temperatur durch einen Zeitschalter den Strom auf bestimmte Zeit ausschalten. Hierdurch wird nach Haagn eine Stromersparnis von 50% und mehr erzielt (Elektrotechn. Zeitschr. 1919, Heft 51). Wesentlich billiger als die Platinöfen sind die von Ubbelohde (Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 1002; 1911; s. a. Askenasy,

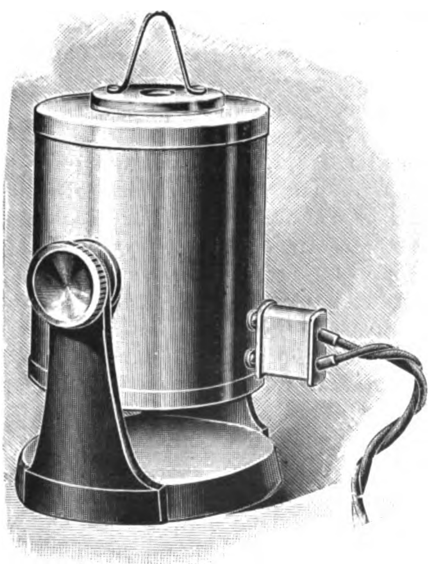


Fig. 36. Elektrischer Glühofen nach Ubbelohde.

ebenda 20, 253; 1914 und Meyer, Ber. 46, 3190; 1913) beschriebenen Öfen mit Wicklung aus unedlem Metall, die als weitere Vorteile große Ökonomie im Stromverbrauch und rasches Anheizen aufweisen (Bezugsquelle, Franz Hugershoff, Leipzig, Fig. 36). Ebenso liefern Gebr. Schaefer, Frankfurt a. M., elektrisch beheizbare Laboratoriumsöfen ohne Platin, in denen Temperaturen bis 1200° erreicht werden können. Zusammenstellungen über elektrisch geheizte Laboratoriumsöfen finden sich in Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 73, 441, 477; 1906 und ebenda 3, 40; 1908.

III. Maßanalyse.

Zu dieser im weiteren Sinne gehört erstens das, was als „Titrieranalyse" oder Maßanalyse im engeren Sinne bezeichnet wird, d. h. die mit Flüssigkeiten zur Analyse von Flüssigkeiten und festen Substanzen ausgeübten volumetrischen Methoden, zweitens die gasvolumetrischen Methoden, d. h. diejenigen, bei denen die Bestimmung eines Bestandteiles einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers durch Entwickelung und Messung eines Gases ausgeführt wird; drittens die Gasanalyse selbst.

Alle drei Arten der Maßanalyse werden im weitesten Maße sowohl für wissenschaftliche als für technische Zwecke angewendet. Sehr viele Methoden sind beiden Zwecken gemeinsam dienlich, andere sind speziell für technische Zwecke ausgearbeitet worden und werden bei den betreffenden Einzelkapiteln beschrieben. Die (von Clemens Winkler zuerst als solche begründete) technische Gasanalyse wird in einem besonderen Abschnitte behandelt werden.

Allgemeines über maßanalytische Geräte.

Für alle Zweige der Maßanalyse gilt selbstverständlich das Erfordernis, daß die dabei verwendeten Gefäße richtige Marken tragen, ganz analog jenem ersten Erfordernis für die Gewichtsanalyse, daß Wage und Gewichte richtig sein müssen. Während aber die Kontrolle der letzteren längst allgemein üblich und auch sehr schnell auszuführen ist, und wohl kein Chemiker unserer Generation je mit nicht genau justierten Gewichten gearbeitet hat, so war es früher und so ist es wohl heute noch die Ausnahme, daß die Apparate für alle Arten der Maßanalyse im Laboratorium, vor allem dem des technischen Chemikers, auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Man kauft einfach die Apparate an (wobei recht häufig die Fabrikleitung in erster Linie auf den billigsten Preis sieht) und nimmt auf Treu und Glauben an, daß sie genau ausgemessen und eingeteilt seien. Große Werte, aber auch der Ruf und die Stellung eines Fabrikdirektors oder Fabrikchemikers, der für die Qualität der verkauften Ware Garantie leisten muß, hängen dann davon ab, daß ein gänzlich unbekannter Lohnarbeiter seine Arbeit mit vollster Gewissenhaftigkeit und Sachverständnis ausgeübt hat.

Auch beim Bezuge etwas teurer Geräte aus renommierten Handlungen kamen früher, wenn auch seltener als bei der billigeren Engros-Ware, zuweilen noch schwere Irrtümer vor.

Eine gewisse, aber unbedingt nicht ausreichende Entschuldigung für diese merkwürdige Fahrlässigkeit so vieler ausübender Chemiker ist der Umstand, daß die Kalibrierung bzw. Korrektion eines Satzes von Gefäßen für Maßanalyse eine viel langwierigere Arbeit als die Kontrolle einer Wage und eines Gewichtssatzes ist, und daß die erstere Operation genaue Wagen und Gewichte verschiedener Arten voraussetzt, die in manchen technischen Laboratorien, welche sie sonst nicht nötig haben, gar nicht vorhanden sein mögen. Aber diese Arbeit darf eben nicht gescheut werden, wenigstens für den Teil der Instrumente, welche zu Analysen für den äußeren Verkehr dienen, während die für die Betriebskontrolle namentlich in den Händen von Empirikern dienenden Apparate allerdings meist keine solche Garantie der Genauigkeit beanspruchen, und man hier billige Apparate anwenden kann, die man immerhin einer gewissen Kontrolle unterwerfen sollte, wenn auch keiner eigentlichen Kalibrierung.

Man kann im Handel Geräte für Maßanalyse erhalten, die von der Reichsanstalt für Maß und Gewicht in Berlin geprüft und mit Eichungsstempel versehen sind, wobei die unten angeführten Vorschriften angewendet werden. Auch Privat-Institute arbeiten in gleicher Weise, z. B. die Firmen Dr. H. Göckel in Berlin und Dr. Siebert und Kühn in Kassel.

Die Firma „Labor", Apparatebau für Wissenschaft und Technik, Aachen, bringt maß- und gasanalytische Apparate in den Handel, welche absolut genauen, inneren Durchmesser aufweisende Glasröhren besitzen. Für derartige, nach Küppers hergestellte Glasröhren ergibt sich eine völlige Gleichmäßigkeit auf der ganzen Länge der Teilung. Die Anwendung der Küppers-Röhren im Laboratorium des technischen und wissenschaftlichen Chemikers ist demnach mit großen Vorteilen verbunden (s. a. Bürgerhausen, Chem. Ztg. 43, 342; 1919).

Nachprüfung der Geräte für volumetrische Analyse. In den allermeisten Fällen wird man sich dabei beruhigen können, daß die in solchen Instituten geprüften Geräte den den Vorschriften entsprechenden und durch den Prüfungsschein garantierten Grad der Genauigkeit wirklich besitzen. Für den Fall, daß geeichte Geräte nicht zur Verfügung stehen, hat der Chemiker die Pflicht, seine Instrumente nach den folgenden Ausführungen zu überprüfen.

Die Kalibrierung von Maßgefäßen sollte immer mit einer Flüssigkeit derselben Art ausgeführt werden wie die, mit der sie im Gebrauche zu füllen sind, um die Benetzbarkeit, den Meniscusfehler usw. immer unter gleichen Umständen zu beobachten. Jedenfalls wird man für Quecksilberfüllung bestimmte Gasapparate nur mit Quecksilber, dagegen Büretten, Pipetten, Meßkolben mit Wasser kalibrieren, welch letzteres in seinem Verhalten von den stets sehr verdünnten Titrierflüssigkeiten meist nur unwesentlich abweichen wird.

Heute ist im Gegensatz zu früher, da vielfach das Mohrsche Liter (d. i. der Raum, den 1000 g Wasser, gewogen in freier Luft mit Messinggewichten bei 14° R = 17,5° C) in Anwendung war, eine Einigung auf Anwendung des wahren Liters erfolgt. Dieses ist der Raum, den 1 kg Wasser von 4° einnimmt. Will man diesen Raum z. B. in einem Kolben abgrenzen, so wird die Lage der Marke von der Temperatur des Kolbens abhängen. Die Normal-Eichungs-Kommission hatte als Normaltemperatur für das Gefäß, natürlich nicht für das Wasser, 15° festgesetzt. Die Festlegung auf 15° hat indes wesentliche Nachteile im Gefolge, so daß im Verein mit dem Normen-Ausschuß der chemischen Industrie der Verein Deutscher Chemiker beabsichtigt, 20° C als Normaltemperatur einzuführen. Die Temperatur von 20° kommt erfahrungsgemäß am meisten der Arbeitstemperatur in den Laboratorien am nächsten. Am zweckmäßigsten werden demnach auf 20° C abgeglichene Geräte zu verwenden sein (s. hierzu Block, Chem. Ztg. 43, 447, 1919). Die für das Auswägen bei 20° erforderlichen Zulagen sind von der Reichsanstalt für Maß und Gewicht berechnet und finden sich in Tafel I. (Die Tafel I ist in dankenswerter Weise von genannter Amtsstelle zur Verfügung gestellt worden.) Die Tafeln I und II gestatten ohne weiteres die Justierung bei beliebigen Temperaturen und Drucken, indem sie direkt angeben, welche Gewichte man für jeden Fall auf die Wage zu legen hat.

Beispiel für den Gebrauch der Tafeln I und II.

Es sei ein Kolben von 1000 ccm für die Normaltemperatur 20° C durch Auswägung mit Wasser von t = 18,03° C bei einer Temperatur t′ der Luft von 19° C und einem abgelesenen Barometerstande von 758 mm zu prüfen.

Die bei Wägung dieses bis zur Marke mit destilliertem Wasser gefüllten Kolbens tatsächlich erforderlich gewesene Zulage (+, wenn sie auf die Schale, auf der in der Regel der Kolben steht, also auf die rechte, —, wenn sie auf die linke Schale gelegt werden mußte) betrage C = + 520 mg.

Die theoretisch erforderliche Zulage beträgt nach Tafel I	+ 2495 mg.
Die Verbesserung dieser Zulage beträgt nach Tafel II für einen Barometerstand von 758 mm und für eine Temperatur der Luft von 19° C	= — 18 mg.
folglich ist die gesamte theoretisch notwendige Zulage D	= + 2477 mg.

Demnach ist der Fehler des Kolbens

$$D - C = + 2477 - (+ 520) = + 1957 \text{ mg},$$

der Kolben ist also um 1957 cmm zu groß.

Tafel I.

Berechnete und in Milligramm ausgedrückte Zulage für Geräte mit einem Inhalt von 1000 ccm bei Temperaturen t des Wassers von 9,0°—30,9° C, einem Barometerstande von 760 mm, einer Temperatur der Luft von 15° C und einem normalen mittleren Dunstdrucke (Feuchtigkeitsgehalt der Luft).

1000 ccm

t	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
9°	1549	1554	1558	1563	1569	1574	1579	1585	1590	1596
10°	1602	1608	1614	1621	1627	1634	1641	1648	1655	1662
11°	1669	1676	1684	1692	1699	1707	1715	1724	1732	1740
12°	1749	1758	1767	1776	1785	1794	1803	1813	1822	1832
13°	1842	1852	1862	1872	1882	1893	1903	1914	1925	1936
14°	1947	1959	1970	1981	1993	2004	2016	2028	2040	2053
15°	2065	2078	2090	2103	2116	2129	2142	2155	2168	2182
16°	2195	2209	2223	2237	2251	2265	2279	2294	2308	2323
17°	2337	2352	2367	2382	2397	2413	2428	2443	2459	2475
18°	2490	2506	2522	2539	2555	2571	2588	2604	2621	2638
19°	2654	2671	2688	2706	2723	2740	2758	2775	2793	2811
20°	2829	2847	2865	2883	2901	2920	2938	2957	2976	2995
21°	3014	3033	3052	3071	3091	3110	3130	3150	3170	3190
22°	3210	3230	3250	3270	3291	3311	3332	3352	3373	3394
23°	3415	3436	3457	3478	3500	3521	3543	3564	3586	3608
24°	3630	3652	3674	3697	3719	3742	3764	3787	3810	3833
25°	3856	3879	3902	3926	3949	3973	3996	4020	4044	4068
26°	4091	4115	4140	4164	4188	4212	4237	4261	4286	4311
27°	4336	4361	4386	4411	4436	4461	4487	4512	4538	4563
28°	4589	4615	4641	4667	4693	4719	4745	4772	4798	4824
29°	4851	4878	4904	4931	4958	4985	5012	5039	5067	5094
30°	5121	5149	5177	5204	5232	5260	5288	5316	5344	5372

Tafel II.

Verbesserung in Milligramm der aus Tafel I genommenen Zulage für 1000 ccm für Barometerstände von 670—800 mm und Temperaturen der Luft von 9—31° C.

t \ mm	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790	800	mm / t
9°	−106	−91	−77	−62	−48	−33	−19	−4	+10	+24	+38	+53	+67	+81	9°
10°	−109	−95	−80	−66	−52	−37	−23	−8	+6	+20	+34	+49	+63	+77	10°
11°	−112	−98	−84	−70	−56	−41	−27	−12	+2	+16	+30	+45	+59	+73	11°
12°	−116	−102	−88	−74	−60	−45	−31	−16	−2	+12	+26	+41	+55	+69	12°
13°	−119	−105	−91	−77	−63	−49	−34	−20	−6	+8	+22	+36	+50	+64	13°
14°	−123	−108	−94	−81	−67	−53	−38	−24	−10	+4	+18	+32	+46	+60	14°
15°	−127	−112	−98	−85	−71	−57	−42	−28	−14	±0	+14	+28	+42	+56	15°
16°	−130	−116	−102	−88	−74	−60	−46	−32	−18	−4	+10	+24	+38	+52	16°
17°	−133	−120	−106	−92	−78	−64	−50	−36	−22	−8	+6	+20	+34	+48	17°
18°	−137	−123	−109	−95	−81	−67	−53	−39	−25	−11	+3	+16	+30	+44	18°
19°	−140	−127	−113	−99	−85	−71	−57	−43	−29	−15	−1	+12	+26	+40	19°
20°	−143	−130	−116	−102	−88	−74	−61	−47	−33	−19	−5	+8	+22	+36	20°
21°	−147	−133	−119	−105	−91	−78	−64	−51	−37	−23	−9	+4	+18	+32	21°
22°	−150	−137	−123	−109	−95	−81	−68	−54	−40	−26	−13	+1	+14	+28	22°
23°	−154	−140	−126	−112	−98	−85	−71	−58	−44	−30	−16	−3	+11	+25	23°
24°	−157	−144	−130	−116	−102	−88	−75	−61	−47	−33	−20	−6	+7	+21	24°
25°	−160	−147	−133	−119	−105	−92	−78	−65	−51	−37	−24	−10	+3	+17	25°
26°	−163	−150	−136	−122	−109	−95	−82	−68	−55	−41	−28	−14	−1	+13	26°
27°	−166	−153	−139	−125	−112	−98	−85	−71	−58	−45	−31	−18	−4	+9	27°
28°	−170	−157	−143	−129	−116	−102	−89	−75	−62	−48	−35	−21	−8	+6	28°
29°	−173	−160	−146	−132	−119	−105	−92	−78	−65	−52	−38	−25	−11	+2	29°
30°	−176	−163	−149	−135	−122	−109	−95	−82	−69	−56	−42	−29	−15	−2	30°
31°	−179	−166	−152	−138	−125	−112	−99	−86	−73	−60	−46	−33	−19	−6	31°

Anweisung
zur Eichung chemischer und physikalischer Meßgeräte.

(Ausführungsbestimmungen zur Bekanntmachung vom 3. August 1909. Reichs-Gesetzbl. 1909, Beilage zu Nr. 52.)

I. Vorschriften für die Eichung.

A. Allgemeine Bestimmungen.

1. Die Geräte sollen gegen chemische und andere Einwirkungen hinreichend widerstandsfähig sein und aus möglichst nachwirkungsfreiem Glase (auch Quarz) bestehen.
2. Der Querschnitt der Geräte soll in der Regel kreisförmig und darf ausnahmsweise flach (oval) sein. Der Übergang engerer Teile in weitere soll regelmäßig und allmählich erfolgen.
3. Aufstellbare Geräte sollen auf wagerechter ebener Fläche fest und senkrecht stehen. Ihr Boden darf mäßig eingezogen und soll nicht zu schwach im Glase sein.
4. Teile, die in das Innere des Maßkörpers hineinragen oder von deren Lage die richtige Füllung abhängt, müssen mit dem Geräte fest verbunden (eingeschmolzen u. dgl.) oder in stets gleicher Lage einzusetzen sein.
5. Hähne, Stopfen und Thermometer, wenn sie als Stopfen dienen, müssen flüssigkeitsdicht eingeschliffen sein.
6. Auslauf- und Überlaufspitzen müssen gerade, ihre Mündung soll glatt, darf etwas eingezogen sein und muß bei den Büretten nach Gay-Lussac nach unten schräg abgeschliffen sein.
7. Die Marken sollen scharf, ohne Zacken, ununterbrochen und gleichmäßig verlaufen. Sie dürfen eingefärbt oder mit Email versehen sein und müssen in Ebenen liegen, die zur Achse des Geräts einen rechten Winkel bilden. Die Marken müssen bei Geräten mit kreisförmigem Querschnitte mindestens die Hälfte des Rohres umfassen. Kürzere Marken sind nur zulässig, wenn besondere unveränderliche Vorrichtungen zur Sicherung der eindeutigen Ablesung vorhanden sind, oder wenn der Querschnitt abgeflacht (oval) ist. Bei Geräten mit flachem (ovalem) Querschnitte müssen die längsten Striche sich nahezu über die vordere Fläche, die kürzesten mindestens über die Hälfte der vorderen Fläche erstrecken.

   Die Bezifferung muß deutlich sein, ihre Ausführung darf nicht zu Irrtümern Anlaß geben.

   Einteilungen sollen gleichmäßig und ohne ersichtlichen Fehler ausgeführt sein.
8. Mindestabstand der Marken von einer Erweiterung oder Einziehung 5 mm. Mindestabstand zweier Marken bei geteilten Geräten 1 mm, bei Butyrometern 0,8 mm.

9. Die Inhaltsbezeichnung soll geschehen nach Litern (l), Dezimalteilen des Liters, nach Millilitern (ml) oder Kubikzentimetern (ccm), nach Prozenten (%) oder Graden, entweder mit dem ausgeschriebenen Worte oder mit der angegebenen Abkürzung.

10. Auf Geräten nach Prozenten oder Graden soll der Raum verzeichnet sein, der einem Prozent oder Grad entspricht.

11. Die Inhaltsbezeichnung soll bei Meßwerkzeugen ohne Einteilung an jeder eine Maßgröße abgrenzenden Marke angegeben sein; bei Meßwerkzeugen für eine Maßgröße kann sie auch auf der Mitte des Maßkörpers erfolgen. Auf den Meßwerkzeugen mit Einteilung muß der Ziffer der höchstbezifferten Marke die Angabe der Einheit beigefügt sein (siehe auch unter B).

12. Hilfsteilungen sind auch in Millimetern (mm) und Dezimalteilen davon, sowie nach Kubikmillimetern (cmm) zulässig. Auch bei Hilfsteilungen ist die Einheit zu vermerken. Bei Hilfsteilungen darf die Teilung nach einer Seite oder nach beiden Seiten einer Marke fortschreiten. Bei Pyknometern darf die Bezifferung fehlen.

13. Die Normaltemperatur, für welche das Gerät justiert ist, kann beliebig gewählt werden. Sie ist entweder über der obersten Marke oder über oder unter der Inhaltsbezeichnung anzugeben.

14. Die Geräte können für Einguß oder für Ausguß oder auch für Einguß und Ausguß gleichzeitig eingerichtet sein. Zur Kennzeichnung des Gebrauchs müssen die Geräte neben der Normaltemperatur die Aufschrift Einguß bezw. Ausguß oder die betreffende Abkürzung, wie beispielsweise Eing., E., Ausg., A., tragen. Bei Geräten für Einguß und Ausguß kommt Einguß unter die untere, Ausguß über die obere Marke. Die Kennzeichnung des Gebrauchs der Geräte kann auch durch eine fremdsprachige, gleichbedeutende Bezeichnung erfolgen.

15. Sollen Geräte auf Ausguß mit einer anderen Wartezeit als der vorgeschriebenen gebraucht werden, so muß diese in der Form: 1 min. oder 2 min. auf den Geräten vermerkt sein.

16. Auf den Geräten darf außerdem eine Geschäftsnummer, Name und Sitz eines Geschäfts und eine Fabrikmarke sowie ein besonderer Name, den das Meßwerkzeug führt, angebracht sein, sofern hierdurch weder die Begrenzungs- und Einteilungsmarken, noch die Inhaltsbezeichnungen, die Bezifferungen und die sonstigen Angaben gestört werden.

17. Außer den im folgenden aufgeführten Geräten können auch noch andere nach Vorlegung bei der Normal-Eichungskommission zur Eichung zugelassen werden.

B. Besondere Bestimmungen.

1. Kolben.

Mit einer oder mehreren Marken auf E. oder A.; mit 2 Marken auf E. und A.; mit Hilfsteilung am Halse.	Marken rings um den Hals gezogen.	Der Kolben soll auf horizontaler Fläche fest und senkrecht stehen. Der Boden darf mäßig eingezogen sein.	Bei Kolben mit mehreren Marken darf der Hals zwischen den Marken ausgebaucht oder eingezogen sein.	Inhaltsbezeichnung auf Mitte des Maßkörpers; bei mehreren Marken siehe A. Nr. 11.	Mindestabstand der unteren Marke vom Beginne der Ausbauchung sowie der oberen Marke vom oberen Ende 20 mm.

Fehlergrenzen und Halsweiten:

von mehr als . . . . ccm bis einschließlich . . ccm	 10	10 25	25 50	50 100	100 200	200 250	250 400	400 500	500 600	600 1000	1000 1500	1500 2000	2000 3000	3000 4000	4000 5000	5000 10000
Fehlergrenze E. . . ccm	0,008	0,015	0,02	0,05	0,08	0,08	0,11	0,14	0,14	0,18	0,25	0,35	0,5	0,8	1,2	2,0
Fehlergrenze A. . . ccm	0,016	0,03	0,04	0,10	0,16	0,16	0,22	0,28	0,28	0,36	0,50	0,70	1,0	1,6	2,4	4,0
Halsweite an einem Strich in der Regel höchstens . . . . . mm	6		10	12		15			18		20	25	30	35	40	50

Fehlergrenzen für Kolben auf Einguß und Ausguß: für jede Marke die eigene Grenze.

Fehlergrenzen für Kolben mit Marken für 2 und mehr Maßgrößen: für jede von der unteren Begrenzung (Boden, Ablaufspitze, unterste Marke usw.) ab gerechnete Maßgröße die zugehörige Grenze; für den Raum zwischen zwei aufeinander folgenden Marken nicht mehr als die Hälfte der für den Raumgehalt bis zur ersten Marke von ihnen noch zulässigen Fehlergrenze.

2. Zylinder.

Mit einer od. mehreren Marken auf E. oder A.; mit 2 Marken auf E. und A.	Mit Hilfsteilung.	Marken ringsum gezogen.	Obere Marke von Mündung mindestens 20 mm.	Bezeichnung auf Mitte des Körpers. Bei mehreren Marken siehe A Nr. 11.	Soll auf horizontaler Fläche fest und senkrecht stehen.	Boden darf eingezogen sein.

Fehlergrenzen und Halsweiten:

von mehr als . . . . . . ccm bis einschließlich . . . ccm	 30	30 50	50 100	100 200	200 300	300 400	400 600	600 1000	1000 1500	1500 2000	2000 3000	3000 4000	4000 5000
Fehlergrenze E. . . . . ccm	0,06	0,10	0,20	0,5	1,0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	6,0	9,0
Fehlergrenze A. . . . . ccm	0,12	0,20	0,40	1,0	2,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	12,0	18,0
Halsweite höchstens . mm	22		30	40		50		60	70	80		90	100

Fehlergrenzen für Zylinder auf Einguß und Ausguß: für jede Marke die eigene Grenze, für Zylinder für mehrere Maßgrößen: für jede vom Boden gerechnete Größe die zugehörige Grenze; für den Raum zwischen zwei aufeinander folgenden Marken die Hälfte des für die unterste Marke zulässigen Fehlers.

3. Vollpipetten mit Ansaugrohr, mit Füll- oder Überlaufeinrichtung.

Auf E. oder A. Mit Ansaugrohr, mit Überlauf, mit selbsttätiger Einstellung, mit Hilfsteilung an den Rohren.	Begrenzung oben wie unten durch die Mündung; eine herumgezogene Marke; einen Hahn.	Ab- und Überlaufspitze gerade; Mündung glatt, eben, darf eingezogen sein.	Füll- und selbsttätige Einrichtungen mit der Pipette fest verbunden.	Mindestabstand der oberen Marke vom aufgeblasenen Teile 10 mm; vom oberen Ende des Ansaugrohres 110 mm.	Mindestabstand der unteren Marke von der Verjüngung des Rohres 5 mm; über dem Hahne 10 mm.	Inhaltsbezeichnung auf der Mitte des Körpers.	Rohrweite höchstens 6 mm.

Fehlergrenzen und (falls auf der Pipette eine Wartezeit nicht aufgetragen ist) Auslaufzeiten.

Mit und ohne Fülleinrichtung:

von mehr als .... ccm		2	5	10	20	30	50	100	150
bis einschließlich .... ccm	2	5	10	20	30	50	100	150	250
Fehlergrenze E. .... ccm	0,003	0,005	0,008	0,01	0,013	0,018	0,025	0,035	0,04
Fehlergrenze A. .... ccm	0,006	0,01	0,015	0,02	0,025	0,035	0,05	0,07	0,08
Auslaufzeit für Wasser .. in Sek.	15—20			22—30			32—40	45—60	

Mit Fülleinrichtung:

von mehr als .... ccm	250	400	500	600	1000	1500
bis einschließlich .... ccm	400	500	600	1000	1500	2000
Fehlergrenze E. .... ccm	0,055	0,07	0,07	0,09	0,125	0,175
Fehlergrenze A. .... ccm	0,11	0,14	0,14	0,18	0,25	0,35
Auslaufzeit für Wasser .... in Sekunden	65—80		90—120		130—180	

Bei Capillarpipetten darf die Auslaufzeit bis zu 60 Sekunden betragen.

Bei Pipetten für zwei und mehr Maßgrößen gilt für jede von der unteren Begrenzung gerechnete Größe die zugehörige Fehlergrenze.

4. Pyknometer (Dilatometer, Volumenometer usw.).

Begrenzung des Raumgehalts durch den oberen Rand des Gefäßes; durch eingesetzten vollen oder auch capillar durchbohrten Stopfen; durch zugleich als Stopfen dienendes Thermometer; durch ganz herumgezogene Marke auf angeblasenem oder eingeschliffenem Rohre; durch Marke auf einem Rohre und Mündung eines zweiten Rohres; durch je eine Marke auf zwei Rohren.	Hilfsteilung an den abgrenzenden Marken, zulässig nach ccm, ml, mm, Dezimalteilen des mm, %, u. dgl.; die Bezifferung darf fehlen.	Abstand der Marke bei Kolbenform von der Ausbauchung sowie vom Ende des Halses 20 mm, sonst mindestens 5 mm.	Inhaltsbezeichnung auf der Mitte des Maßkörpers.	Pyknometer in Kolbenform müssen auf horizontaler Ebene fest und senkrecht stehen. Boden darf eingezogen sein.

Fehlergrenzen:

von mehr als ..... ccm		10	25	50	75	100	150	200
bis einschließlich .. ccm	10	25	50	75	100	150	200	250
Fehlergrenze in .... ccm	0,003	0,005	0,008	0,010	0,012	0,015	0,020	0,025

Durch verschiedenes Einsetzen eingeschliffener Teile dürfen keine größeren Abweichungen entstehen, als die den Beobachtungen innewohnende Unsicherheit beträgt.

Das Thermometer darf nur nach der hundertteiligen Temperaturskale eingeteilt sein.

Die Pyknometer dürfen nur mit einem Schein abgegeben werden, welcher die bei der Prüfung ermittelten Fehler des Gesamtinhalts, sowie etwaiger Einteilungen enthält.

Fehlergrenzen für das Thermometer sind nicht festgesetzt.

5. Meßgläser.

Zulässig auf E. oder A. oder auf E. und A.	Mit vollständiger, unvollständiger oder unterbrochener Teilung.	Mit oder ohne Ausbauchungen.	Abstand zweier benachbarter Striche mindestens 1 mm; unmittelbar über dem Fuße können die Striche fehlen.	Müssen auf horizontaler Fläche fest und senkrecht stehen.	Inhaltsangabe dadurch, daß der Ziffer der höchstbezifferten Marke die Angabe der Einheit hinzugefügt wird.	Teilung muß gleichmäßig sein.	Oberste Marke vom Ende 20 mm.	Abstand der untersten Marke von der Ausbauchung oder einer Verjüngung mindestens 20 mm.

Fehlergrenzen:

von mehr als ..... ccm bis einschließlich.. ccm	 5	5 10	10 30	30 50	50 100	100 200	200 400	400 600	600 1000	1000 1500	1500 2000
Fehler E. in ..... ccm	0,02	0,03	0,05	0,08	0,15	0,40	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Fehler A. in ..... ccm	0,04	0,06	0,10	0,16	0,30	0,80	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

Fehlergrenze eines Raumgehalts {von weniger als $^1/_2$ / von $^1/_2$ und mehr} des Gesamtinhalts: {$^1/_2$ / $^1/_1$} der Fehlergrenze des Gesamtinhalts.

Zulässige Einteilung und Länge der Teilstriche:

Einteilungen sind zulässig nach:

0,01	0,1	1	10	100	ccm
0,02	0,2	2	20	200	,,
0,05	0,5	5	50	500	,,

Bezifferung erfolgt bei Einteilungen in:

0,01	0,1	1	10 ccm	an	jedem	Zehner-
0,02	0,2	2	20 ,,	,,	,,	Fünfer-
0,05	0,5	5	50 ,,	,,	,,	Zweier- oder Zehner-
100	200	500	,,	,,	,,	einzelnen Striche.

Auf andere Einteilungen (Prozent, Grad) findet diese Bestimmung sinngemäße Anwendung.

Die bezifferten Striche müssen ganz um den Umfang des Meßwerkzeuges gezogen sein. Ferner soll bei Bezifferung jedes Zweier- und jedes Zehner-Striches der Mittelstrich zwischen den beiden bezifferten Strichen etwa über drei Fünftel des Umfanges sich erstrecken. Die übrigen Striche sollen etwa die Hälfte des Umfanges einnehmen.

Sind spiegelnde Streifen vorhanden, so müssen die kürzesten Striche ein Viertel, die Mittel- und die bezifferten Striche etwa drei Fünftel des Umfanges umfassen.

6. Büretten, Meßpipetten, Meßröhren, Butyrometer.

Büretten aller Art, auch mit Überlauf, Meßpipetten, Meßröhren (einschließlich der Schüttelapparate, Wasserstandsrohre u. dgl.), Butyrometer.	Fülleinrichtung im Innern des Rohres müssen mit dem Rohre fest verbunden sein.	Spiegelstreifen	Spitze gerade, Mündung glatt, darf eingezogen und muß bei Büretten nach Gay-Lussac schräg abgeschliffen sein.

Zulässig auf E. oder auf A.	Teilung gleichmäßig; ungeteilter Abschnitt darf eingezogen oder ausgebaucht sein.	Abstand zweier benachbarter Marken mindestens 1 mm, bei Butyrometern mindestens 0,8 mm.	Endstriche der Teilung vom ober. Ende, von der Verjüngung oder von einer Erweiterung mindestens 20 mm.	Bezeichnung des Inhalts siehe B Nr. 5.

Fehlergrenzen:

von mehr als .... ccm		2	10	30	50	75	100	150	200	250
bis einschließlich.. ccm	2	10	30	50	75	100	150	200	250	300
Fehlergrenze in .. ccm	0,008	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,10	0,10	0,14	0,18

Bei Büretten und Meßpipetten soll die Auslauföffnung eine solche Weite haben, daß, falls auf den Geräten eine Wartezeit nicht angegeben ist,

bei einer Länge der Teilung von mehr als .. mm		200	350	500	700
bis einschließlich .... mm	200	350	500	700	1000
die Auslaufzeit für Wasser .... in Sekunden	25—35	35—45	45—55	55—70	70—90

beträgt.

Fehlergrenze eines Raumgehalts {von weniger als $^1/_2$ / von $^1/_2$ und mehr} des Gesamtinhalts: {$^1/_2$ / $^1/_1$} der Fehlergrenze des Gesamtinhalts.

II. Vorschriften für die Prüfung.

A. Allgemeine Bestimmungen.

1. Zur Beurteilung der vorschriftsmäßigen Weite der Geräte dienen Lehren; für die Bemessung der Auslaufzeit Sekundenuhren; für diejenige der Wartezeit Sanduhren.

2. Die Teilung wird auf ihre Gleichmäßigkeit durch Überblicken, in zweifelhaften Fällen durch Nachmessen mittels eines Kantmaßstabes geprüft. Das gleiche gilt für die Feststellung des Abstandes der Marken voneinander und von Erweiterungen usw.

3. Die Prüfung der Geräte geschieht durch Auswägung mit destilliertem Wasser.

In einem gefüllten Geräte dürfen nirgends, auch nicht in Ablaufspitzen und Schläuchen, Luftblasen vorhanden sein; treten solche beim Ausfließen des Wassers aus, so ist die Prüfung zu wiederholen.

4. Bei den Butyrometern werden der Gesamtinhalt und zwei Teilabschnitte, bei den übrigen Geräten mit vollständiger Teilung der Gesamtinhalt und vier Teilabschnitte, bei Geräten mit unvollständiger oder unterbrochener Teilung der Gesamtinhalt, der Inhalt des ungeteilten Abschnittes und drei Teilabschnitte geprüft. Die Teilabschnitte sollen bei jeder Prüfung möglichst eine andere Größe und Lage haben.

5. Wagen und Gewichte müssen eine Genauigkeit von mindestens einem Fünftel der für die Geräte vorgeschriebenen Fehlergrenzen gewährleisten. Sie sind von Zeit zu Zeit auf ihre Empfindlichkeit nachzuprüfen. Über die Nachprüfung ist ein Protokoll zu führen.

6. Die Fehler der Thermometernormale dürfen 0,05° nicht überschreiten.

7. Zum Aufbewahren und Einfüllen des Wassers sind gläserne Gefäße und Leitungen zu benutzen; Verbindungen sind durch Kautschukschlauch zu bewirken.

8. Das destillierte Wasser, die Geräte und Hilfsgefäße müssen längere Zeit vor Beginn der Beobachtungen sich in dem Beobachtungsraume befunden und dessen Temperatur angenommen haben.

9. Geräte und Hilfsgefäße müssen, ehe sie auf die Wage kommen, außen, und wenn sie leer gewogen werden, auch innen getrocknet sein; ebenso auch der Teil der inneren Wandung, der über der Füllung sich befindet. Längeres Berühren des Körpers der Geräte oder Gefäße ist zu vermeiden.

10. Die Wagen sollen möglichst geschützt gegen Wärmestrahlung aufgestellt sein.

11. Die Bestimmung der Temperatur der Luft geschieht auf ganze Grade, diejenige des Barometerstandes auf 1 mm.

12. Die Temperatur des Wassers wird in dem Hilfsgefäß oder in dem Geräte selbst bestimmt, wobei gehöriges Durchrühren erforderlich ist. Die Ablesung geschieht mit Ausnahme der Pyknometer bei Geräten bis 250 ccm auf 0,1°, bei den übrigen auf 0,01°.

13. Die Geräte sollen rein sein. Der Meniscus soll sich gut ausbilden. Bei Geräten auf Ausguß darf das Wasser beim Ausfließen an den Wandungen keine Tropfen bilden. Nötigenfalls sind die Geräte durch Ausbürsten mit Seife, Ausschütteln mit Salz oder Fließpapier, auch durch Ausspülen mit Alkohol, Äther, konzentrierten Säuren, Sulfosprit, Laugen, Ammoniak usw. zu reinigen.

14. Geräte mit Auslaufspitzen dürfen nur mit den zu ihnen gehörigen Spitzen geprüft werden.

15. Die Einstellung auf die Marke des Geräts geschieht in der Weise, daß der tiefste Punkt des Meniscus der Wasserfüllung sich in der Ebene der Marke befindet. Das Gerät muß dabei senkrechte Lage haben, so daß die Marke in einer horizontalen Ebene liegt und der tiefste Punkt des Meniscus sich in der Achse des Geräts befindet. Zur leichteren Erkennung dieses Punktes klemmt man dicht unter die betreffende Marke eine geschwärzte Blende aus Holz (s. S. 82), wodurch die Fläche des Meniscus dunkel und scharf erscheint. Das Gerät stellt man entweder vor eine matte Glasscheibe oder befestigt an dem hinteren Teile der Blende ein Scheibchen mattes Glas oder ein Stückchen geöltes Papier. Zur Vermeidung parallaktischer Fehler hält man bei der Einstellung das Auge so, daß die gegenüberliegenden Teile der zu beobachtenden Marke sich decken. Bei Geräten mit spiegelnden Streifen bringt man die Marke und ihr Spiegelbild zur Deckung, bei solchen mit Milchglasstreifen sucht man den nebenstehend skizzierten Punkt *p*

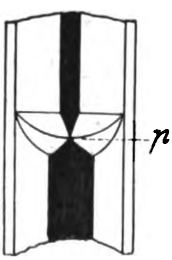


Fig. 37. Bürette mit Ablesestreifen.

(Fig. 37) auf, wobei man das Auge in etwas größerer Entfernung (etwa 20 cm) zu halten hat.

16. Prüfung von Geräten auf Einguß. Man setzt das trockene Gerät mit so viel Grammen aus Messing, wie sein Inhalt in Kubikzentimetern betragen soll, auf die rechte Schale der Wage und tariert aus. Dann nimmt man Gewichte und Gerät von der rechten Schale ab, füllt das Gerät, bis der Meniscus auf die Marke eingestellt ist und setzt es wieder auf die rechte Schale. Die nunmehrige Last auf dieser Schale wird durch Auflegen von Gewichten gegen die unveränderte Tara ausgeglichen.

17. Prüfung von Geräten auf Ausguß. Das Gerät wird bis zur Marke oder zum Überlauf gefüllt. Hierauf wird ein mit einer Glasplatte bedecktes oder mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossenes trockenes Hilfsgefäß zusammen mit so viel Grammen, wie aus dem zu prüfenden Raume Kubikzentimeter ausfließen sollen, auf die rechte Schale der Wage gesetzt und austariert. Nach Entfernung der Gewichte und des Hilfsgefäßes wird das Gerät nach den weiter unten angegebenen Vorschriften bis zu der zu prüfenden Stelle in das Gefäß entleert. Das gefüllte, wieder mit seiner Glasplatte bedeckte oder mit seinem Stopfen verschlossene Hilfsgefäß wird auf die rechte Schale gesetzt und im übrigen verfahren wie vorher.

18. Die Berechnung des Fehlers des Geräts geschieht nach dem Vordruck im Beobachtungsprotokoll und nach den zugehörigen Tafeln 1 und 2 (S. 55 und 56). Die Tafel 1 gibt für die Normaltemperatur 20° und für Temperaturen des Wassers von 9° bis 31° in Milligramm die theoretisch notwendige Zulage zur Wiederherstellung des Gleichgewichts der Wage bei der zweiten Wägung unter der Voraussetzung eines abgelesenen Barometerstandes von 760 mm und einer Temperatur der Luft von 15° an. Tafel 2 enthält in Milligramm die Verbesserung dieser Zulage für andere Barometerstände und andere Temperaturen der Luft. Diese ist mit ihrem Vorzeichen zu der aus den Tafeln 1 entnommenen Zulage zu addieren, um die theoretisch notwendige gesamte Zulage D zu erhalten (s. S. 54). War die tatsächlich erforderliche Zulage C, so gibt bis auf sehr kleine Größen die Zahl D—C den in Kubikmillimetern ausgedrückten Fehler des Geräts an. Der geprüfte Raum ist $\left\{\begin{matrix}\text{zu klein}\\ \text{zu groß}\end{matrix}\right\}$, wenn das Vorzeichen der Differenz D—C $\left\{\begin{matrix}-\\ +\end{matrix}\right\}$ ist.

B. Besondere Bestimmungen.

Kolben und Zylinder.

1. Kolben und Zylinder auf Einguß. Die Temperatur des Wassers ist bei Geräten bis einschließlich 100 ccm nach der Wägung, bei größeren vor und nach der Wägung durch Einsenken eines Thermometers bis zur Mitte des Maßkörpers, bei Kolben mit engem Halse auch in einem Hilfsgefäße zu bestimmen. Nach der ersten Temperaturbestimmung erfolgt die Einstellung auf die Marke.

2. Kolben und Zylinder auf Ausguß. Das bis zur Marke gefüllte Gerät neigt man beim Ausgießen in das tarierte Hilfsgefäß allmählich derart, daß das Gerät, wenn der zusammenhängende Ausfluß des Wassers aufgehört hat, fast senkrecht steht und streicht 30 Sekunden darnach die Mündung ab. Die Temperaturbestimmung geschieht unmittelbar vor der Einstellung.

3. Bei Kolben und Zylindern mit mehreren Marken werden erst der von der untersten, dann die von den höher gelegenen Marken abgegrenzten Raumgehalte geprüft. Vor der Prüfung der oberen Marken ist das Gerät oberhalb dieser zu trocknen. Ergibt bei den Geräten mit zwei Marken für zwei Raumgehalte die Rechnung für den Raumgehalt zwischen den beiden Marken einen unzulässigen Fehler, so ist das Gerät auszutrocknen und die Prüfung zu wiederholen. Entscheidend ist dann das Mittel aus beiden Prüfungen.

Kolben und Zylinder mit Marken für Einguß und Ausguß sind wie zwei Geräte mit je einer solchen Marke zu prüfen.

Vollpipetten.

4. Vollpipetten auf Ausguß mit einer Marke. Die Pipette wird bis etwa 1 cm über die Marke gefüllt und darnach die Mündung des Ansaugrohres mit dem Finger geschlossen. Durch Lüften des Fingers wird sodann das Wasser genau bis zur Marke abgelassen. Etwa an der Ablaufspitze haftende Tropfen werden entfernt. Darnach läßt man das Wasser aus der senkrecht gehaltenen Pipette in ein tariertes Glas ablaufen, indem man die Mündung des Ablaufrohres an die Wandung des Glases anlegt. Hat der zusammenhängende Ausfluß aufgehört, so streicht man die Spitze an dem Glase ab, und zwar, wenn auf der Pipette keine Wartezeit vermerkt ist, nach 15 Sekunden, sonst nach der auf ihr angegebenen Wartezeit. Die Auslaufzeit wird besonders oder bei der Prüfung bestimmt. Sie rechnet vom Beginne des Ablaufs von der Marke bis zum Schlusse des zusammenhängenden Ablaufs. Die Temperaturbestimmung geschieht bei Pipetten bis 50 ccm an einer Probe, die vor dem Füllen der Pipette in einem besonderen Glase aufgefangen wurde, bei größeren außerdem auch an dem aus der Pipette ausgelaufenen Wasser nach der Wägung, wobei zur Berechnung des Fehlers das Mittel aus beiden Bestimmungen anzuwenden ist.

5. Vollpipetten mit zwei Marken. Die Auslaufzeit der Pipette wird bestimmt. Nach erneuter Füllung der Pipette und Einstellung auf die obere Marke läßt man das Wasser in der angegebenen Weise bis etwa 1 cm oberhalb der unteren Marke ab, schließt das Ansaugrohr mit dem Finger und streicht nach Verlauf der betreffenden Wartezeit unter gleichzeitiger genauer Einstellung auf die zweite Marke die Spitze an dem Hilfsgefäß ab.

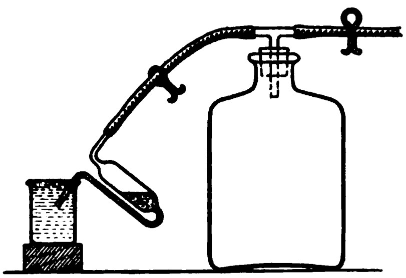
Für Pipetten, bei denen Hähne den Raumgehalt abgrenzen, gelten die Bestimmungen unter Nr. 4 und 5 sinngemäß. Der Hahn muß während des Auslaufs völlig geöffnet sein.

6. Die Prüfung der Pipetten mit Überlauf und mit selbsttätiger Einstellung erfolgt gleichfalls gemäß den Bestimmungen unter Nr. 4 und 5. Bei Geräten der letzteren Art ist jedoch besonders darauf zu achten, ob die Einstellung hinlänglich gleichmäßig ist und ob sie nicht in unzulässigem Maße dadurch beeinflußt wird, daß von den über dem Ende des Absaugrohres gelegenen Wandungen Wasser nachfließt.

7. Vollpipetten auf Einguß. Die vollständig trockene Pipette wird in einem geeigneten Glase, nötigenfalls unter Zuhilfenahme einer an den Bügeln der Wageschale angebrachten stützenden Führung mit ihrem Nominalgewicht austariert. Hierauf wird sie bis etwas über die Marke gefüllt und dann genau bis zu dieser abgelassen, nachdem nötigenfalls das Rohr oberhalb der Marke innen ausgetrocknet worden ist. Dann verfährt man wie bei der Prüfung von Kolben auf Einguß.

Pyknometer.

8. Pyknometer. Die Pyknometer müssen aus gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigem und geringe thermische Nachwirkung zeigendem Glase, z. B. Jenaer Glas 16^{III} (mit violettem Schutzstreifen), 59^{III}, Resistenzglas von Greiner & Friedrichs (mit blauem Schutzstreifen), Glas von Gundelach in Gehlberg, hergestellt und fein gekühlt sein. Letzteres ist durch eine amtliche Bescheinigung oder sonst glaubhaft nachzuweisen.


Fig. 38. Pyknometerfüllung.

Die Prüfung der Pyknometer geschieht nach den für Kolben gegebenen Bestimmungen, nur ist bei allen Operationen mit ganz besonderer Sorgfalt zu verfahren und namentlich für die Konstanthaltung der Temperatur des Wassers zu sorgen. Bei allen Pyknometern ist die Prüfung an einem anderen Tage, und, wenn möglich, von einem anderen Beobachter zu wiederholen.

Zur Füllung dienen fein ausgezogene Glasrohre mit trichterförmigem Ansatze. Ist ein Ansaugrohr vorhanden, so wird dieses (s. Fig. 38) mit einer Flasche von 1 bis 2 Liter Inhalt verbunden, in der durch Aussaugen mit dem Munde Unterdruck hergestellt worden ist. Das Ansaugrohr taucht in ein kleines Gefäß mit destilliertem Wasser; das Ansaugen des Wassers in das Pyknometer geschieht durch Öffnen des Quetschhahnes.


Fig. 39. Entleerungsrohr.

Zur Entleerung dienen, soweit angängig, Rohre von der nebenstehenden Form (Fig. 39) von etwa 20 cm Länge. Pyknometer mit Ansaugrohr entleert man, indem man sie mit dem erwähnten Druckgefäße verbindet und in diesem Überdruck herstellt.

Die Einstellung auf die Marke bei Pyknometern in Kolbenform geschieht in der bekannten Weise. Bei solchen mit Ansaug- und Einstellrohr stellt man nach der Füllung auf die Marke ein, indem man vom Ansaugrohr aus das Wasser mit Hilfe von Fließpapier absaugt. Hatte bei der Füllung das Wasser die Marke nicht erreicht, so hält man an die Mündung des Ansaugrohres ein nasses Glasstäbchen, bis das Wasser auf die Marke einsteht. Beim Einsetzen von Stopfen u. dgl. ist besonders darauf zu achten, daß das Pyknometer nicht stärker als unbedingt nötig auf seine Unterlage gedrückt wird. Das infolge des Einsetzens überfließende Wasser ist möglichst schnell abzutrocknen, wobei jedoch das Gerät nicht unmittelbar mit der Hand gefaßt werden darf. Das zwischen Stopfen und Rand des Einsetzrohres sich sammelnde Wasser wird nach (nicht bei) dem Eindrücken des Stopfens mit Hilfe von Fließpapier entfernt. Die Bestimmung der Temperatur des Wassers auf $0{,}01^{0}$ erfolgt unmittelbar nach der Einstellung auf die Marke an einer vorher in einem Glase besonders aufgefangenen Probe des Wassers, das während der Prüfung des Pyknometers in dessen Nähe stehen muß.

Das Thermometer, durch welches das Pyknometer auf seinen Inhalt gebracht wird, soll in seiner Einrichtung den von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt erlassenen Bestimmungen genügen.

Die Berechnung des Fehlers des Pyknometers geschieht in der gewöhnlichen Weise, jedoch unter jedesmaliger Berücksichtigung des bei der Prüfung bestehenden Druckes der Luft und ihrer Temperatur. Ist zur Herstellung des Pyknometers eine Glasart von unbekannter Ausdehnung oder Resistenzglas genommen, so ist bei der Berechnung des Fehlers die Tafel 1 anzuwenden; besteht das Pyknometer aus Glas 16^{III}, so sind die Zahlen der Tafel 1 für jeden Grad $\left\{\begin{matrix}\text{über}\\ \text{unter}\end{matrix}\right\}$ der Normaltemperatur um 3 mg, besteht es aus Glas 59^{III}, um 10 mg für 1 l zu $\left\{\begin{matrix}\text{verkleinern}\\ \text{vergrößern}\end{matrix}\right\}$.

Meßgläser, Meßröhren, Butyrometer.

9. Meßgläser, Meßröhren, Butyrometer auf Einguß. Man stellt das trockene Gerät unter Hinzufügung von so viel Grammen, als seinem Gesamtinhalt entsprechen, auf die rechte Schale der Wage und tariert aus. Dann füllt man das Gerät bis zum kleinsten der zu prüfenden Teilabschnitte, setzt es wieder auf die rechte Wageschale, nimmt von den dort befindlichen Gewichten so viel Gramme ab, wie der zu prüfende Abschnitt Kubikzentimeter enthalten soll und bringt die Wage durch aufgelegte Gewichte ins Gleichgewicht. Nach Prüfung dieses Abschnitts füllt man bis zur nächsten zu prüfenden Marke auf, setzt das Gerät auf die rechte Schale, nimmt von den Gewichten wieder so viel Gramme ab, wie dem Inhalte des hinzugekommenen Abschnittes entsprechen und fährt so fort, bis man zum Gesamtinhalte gelangt ist. Aus den Fehlern zweier von der Nullmarke gerechneter Teilabschnitte ist der Fehler des Teilabschnittes zwischen den beiden

Marken zu berechnen. Ist z. B. a der Fehler des Meßglases bis zur höher bezifferten Marke, b derjenige bis zur niedriger bezifferten, so ist der Fehler des von den beiden Marken abgegrenzten Abschnittes a—b. Überschreitet der so berechnete Fehler die zulässige Grenze, so ist das Gerät nach Austrocknung nochmals an den beiden Marken zu prüfen. Entscheidend ist dann das Mittel aus beiden Prüfungen.

10. Meßgläser auf Ausguß. Man füllt das Meßglas bis zu dem kleinsten der zu prüfenden Teilabschnitte. Dann gießt man das Wasser in das tarierte Hilfsgefäß, indem man das Meßglas allmählich neigt, bis es beim Aufhören des zusammenhängenden Ausflusses fast senkrecht steht und streicht nach 30 Sekunden die Mündung ab. Nach der Wägung füllt man bis zu einer höher bezifferten Marke, entfernt etwa oberhalb derselben haftende Tropfen und verfährt im übrigen wie vorhin. Die Temperaturbestimmung geschieht unmittelbar vor der ersten und vor der letzten Einstellung. Ergibt sich aus der Differenz der Fehler zweier geprüfter Teilabschnitte eine unzulässig große Abweichung für einen Abschnitt, so ist zu verfahren wie unter Nr. 9.

11. Meßgläser mit unvollständiger Einteilung sind an den Grenzmarken und an drei Zwischenpunkten zu prüfen. Im übrigen werden sie wie andere Meßgläser behandelt.

Büretten und Meßpipetten.

12. Büretten und Meßpipetten auf Ausguß. Falls auf den Geräten eine Wartezeit nicht vermerkt ist, wird zunächst die Auslaufzeit bestimmt, wobei der Ablaufhahn ganz geöffnet sein muß. Bei der Prüfung wird das Wasser stets von der Nullmarke abgelassen. Das Gerät wird senkrecht eingeklemmt und bis etwa 5 mm über die Nullmarke gefüllt. Hierauf läßt man das Wasser genau bis zur Nullmarke ab und entfernt etwa außen an der Ablaufspitze haftende Tropfen. Das Gerät muß dann bis zur Mündung der Ablaufspitze vollständig und ohne Luftblasen gefüllt sein. Nunmehr läßt man:

a) Büretten bei vollständig geöffnetem Hahne frei in ein tariertes Gefäß ablaufen, unterbricht jedoch den Ablauf, wenn das Wasser etwa 5 mm oberhalb der zu prüfenden Marke steht. Nach Verlauf von 30 Sekunden bezw. der auf der Bürette vermerkten Wartezeit läßt man das Wasser genau bis zur Marke ab und streicht die Ablaufspitze an dem Glase ab.

b) Meßpipetten entleert man, indem man die Ablaufspitze an die Wand des Gefäßes legt und im übrigen verfährt wie bei Büretten, nur daß man die genaue Einstellung und das Abstreichen nach 15 Sekunden bzw. der angegebenen Wartezeit vornimmt.

Die Temperaturbestimmung geschieht wie in Nr. 4.

Das Hilfsgefäß wird entweder mit dem Gewicht austariert, welches der Gesamtgröße oder jedesmal mit demjenigen, welches dem Raume des zu prüfenden Intervalls entspricht. Ergibt die Differenz der Fehler zweier von der Nullmarke an geprüfter Abschnitte für den Fehler des von den beiden Endmarken dieser Abschnitte begrenzten Raumes einen

unzulässigen Betrag, so ist dieser Abschnitt für sich nachzuprüfen. Man füllt bis zur oberen Marke des Abschnittes wieder auf und wartet vor der genauen Einstellung etwa 5 Minuten, damit aus dem oberhalb dieser Marke befindlichen Raume kein Wasser mehr nachfließt.

Bei Büretten mit Quetschhahn dürfen sich in dem Kautschukschlauch, der die Ablaufspitze mit dem unteren Ende der Bürette verbindet, keine Luftbläschen festsetzen, was man erkennt, wenn man die Spitze nach oben wendet. Glashähne an Büretten sind nötigenfalls leicht mit Vaseline zu fetten.

Gay-Lussacsche Büretten. Nach der Einstellung auf die Nullmarke neigt man die Bürette und entleert sie bis zu dem zu prüfenden Punkte in ein Hilfsgefäß, das mit dem dem Gesamtinhalt entsprechenden Gewicht austariert ist. Die Ausflußspitze ist abzustreichen. Hierauf hält oder spannt man die Bürette senkrecht ein und macht nach 30 Sekunden bezw. nach Verlauf der auf der Bürette vermerkten Wartezeit die Ablesung. Dann setzt man das Hilfsgefäß auf die Wageschale, nimmt von dem dem Gesamtinhalt entsprechenden Gewichte so viel Gramme ab, wie dem Inhalte des abgelesenen Abschnittes entsprechen und verfährt weiter wie bei anderen Büretten. Um den Punkt, den man prüfen will, mit einiger Sicherheit zu treffen, füllt man die Bürette zunächst nur bis zu der zu prüfenden Marke, neigt sie, bis der erste Tropfen ausfließt und merkt sich den Teilstrich, bis zu dem das Wasser zurückgewichen war. Dann stellt man auf den Nullpunkt ein und läßt die Bürette so lange ausfließen, bis das Wasser die gemerkte Stelle erreicht hat. Nach diesem Verfahren geschieht auch die Bestimmung der Auslaufzeit.

Für Binkssche und Büretten ähnlicher Art gelten die Bestimmungen sinngemäß.

13. Die Prüfung von Büretten mit Überlauf und mit selbsttätiger Einstellung ist nach den unter Nr. 12 gegebenen Vorschriften auszuführen. Bei Geräten der letzteren Art ist jedoch darauf zu achten, ob die Einstellung hinlänglich gleichmäßig ist und besonders ob sie nicht in unzulässigem Maße dadurch beeinflußt wird, daß von den über dem Ende des Absaugrohres gelegenen Wandungen Wasser nachfließt.

14. Die Prüfung der Büretten auf Einguß erfolgt in der für Meßgläser gleicher Art angegebenen Weise.

Über die vom englischen National Physical Laboratory befolgten Bedingungen über die Eichung von Meßgeräten siehe die englische Ausgabe dieses Werkes S. 36 (übersetzt und herausgegeben von C. A. Keane bei Gurney & Jackson unter dem Titel: Technical Methods of Chemical Analysis, London 1908). Die vom Bureau of Standards der Vereinigten Staaten erlassenen Bestimmungen hat Schloesser in Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 2161; 1908 kurz mitgeteilt, s. a. Chem. Abstr., Amer. Chem. Soc. 3, 1; 1909. Über die Vorschriften der Normal-Eichungskommission in Wien vgl. man S. 50 der 6. Aufl. dieses Werkes und Boltzmann (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14, 277; 1911). Die Bestimmungen des Belgischen Maß- und Gewichts-Bureaus über die chemi-

schen Meßgeräte sind in Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 2235; 1909 abgedruckt.

Eichungen im Laboratorium des technischen Chemikers.

Teils aus Sparsamkeitsrücksichten, teils um in besonders wichtigen Fällen eine eigene Überzeugung zu gewinnen, wird der technische Chemiker auch heute noch eigene Kalibrierungen vornehmen müssen. Er wird dabei hinreichende Genauigkeit erzielen und sogar noch innerhalb der amtlich gestatteten Fehlergrenzen bleiben können, wenn er für Gefäße bis zu 500 ccm herab eine hinreichend tragfähige Tarierwage, die bei 0,05 g ausschlägt, für kleinere die gewöhnliche Analysenwage und ein Wägegläschen mit Glasstöpsel benutzt. Die Temperatur des zum Kalibrieren verwendeten Wassers muß er mit einem richtigen Thermometer feststellen, und zwar auf $\pm$ 0,1°, was für alle Fälle ausreicht (die Normal-Eichungskommission geht auf 0,01°).

Bevor man an das Kalibrieren der Meßgefäße geht, müssen diese erst sorgfältig gereinigt werden (s. S. 64). Die zuweilen als Reinigungsmittel angewendete Flußsäure sowie starke Natronlauge sind zu verwerfen.

Wo viele Kalibrierungen vorzunehmen sind, kann man die zeitraubenden Wägungen durch Messung mittels zuverlässiger Normalmeßgeräte ersetzen, was freilich keinesfalls dieselbe Genauigkeit wie das Wägen ergibt. Am meisten angewendet wird dafür die Ostwaldsche Pipette (Fig. 40). Diese Pipetten werden, je nach der zu verlangenden Genauigkeit, für 2 oder 5 ccm Inhalt gemacht und in folgender Weise geprüft. Man bringt sie, wie in der Figur gezeigt, unten an der Bürette an, füllt die letztere mit Wasser von genau gemessener Temperatur und dann durch Öffnen des Quetschhahnes *a* auch die Pipette bis genau zur Marke *b*. Nun öffnet man, nachdem man ein Wägegläschen untergestellt hat, den Quetschhahn *d* und läßt Wasser genau bis zur Marke *c* ausfließen, wobei man schließlich noch eine oder besser zwei Minuten wartet und das Nachfließende noch mit in das Wägegläschen hineinnimmt[1]). Aus drei gut übereinstimmenden Wägungen des Pipetteninhaltes zwischen den Marken *b* und *c* nimmt man das Mittel, das nun maßgebend ist und aus dem nach den Tabellen S. 55 und 56 der Inhalt der Pipette in bezug auf das wahre Liter ermittelt wird. Um nun die Bürette *e* zu kalibrieren, füllt man sie mit Wasser von beliebiger Temperatur, die aber während der ganzen Arbeit konstant bleiben muß, läßt das Wasser durch Öffnen von *a* nach *c* steigen, füllt die Bürette bis zum

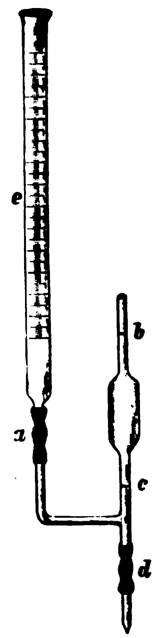


Fig. 40. Ostwaldsche Pipette.

[1]) Es ist unnötig, das Seitenrohr der Pipette und der Ausgangsspitze der Bürette, statt, wie hier gezeigt, mit deren Schlauchstücke direkt zu verbinden, wenn man, wie oben vorgeschrieben, 1—2 Minuten wartet.

Nullpunkte auf, läßt durch Öffnen von *a* das Wasser genau bis *b* steigen und liest nun den Stand in der Bürette *e* ab. Jetzt läßt man durch Öffnen von *d* das Wasser bis *c* ab, füllt die Pipette von neuem bis zur Marke *b* durch Öffnen von *a*, liest den Stand in *e* wieder ab und so fort, bis man die ganze Bürette geleert hat. Vor jeder definitiven Ablesung in *e*, *b* oder *c* wartet man immer eine Minute. Aus zwei Versuchsreihen nimmt man dann das Mittel und erfährt auf diese Weise, was der wirkliche Inhalt jedes einer Pipettenfüllung entsprechenden Intervalles der Bürette ist. Gesetzt z. B., man habe mit Hilfe von Tabelle I S. 55 den Raumgehalt der Pipette zu 2,123 wahren Kubikzentimetern ermittelt, so setzt man ihren Inhalt = 2,123 ccm. Wenn nun die erste Pipettenfüllung in der Bürette den Raum 2,20 einnimmt, so ist hier jedes Kubikzentimeter $= \frac{2,123}{2,20} = 0,965$ wahren Kubikzentimeters. Kommt man nun bei der zweiten Pipettenfüllung in *e* auf die Ablesung 4,35, so enthält in diesem Intervall jedes Kubikzentimeter: $\frac{2,123}{4,35 - 2,20} = 0,987$ wahre Kubikzentimeter usw. Hieraus konstruiert man dann eine Tabelle für den Gebrauch der Bürette.

Cushman (Chem. News 85, 77; 1902) erwähnt eine Verbesserung der Ostwaldschen Pipette, die Ostwald selbst schon angewendet hat, bestehend in der Anbringung einer Einteilung auf der oberen engen Röhre. Man muß nur Sorge tragen, daß der Inhalt von der Marke *c* bis etwa in die Mitte des oberen verlängerten Röhrchens 2 ccm beträgt. Man braucht dann den Pipetteninhalt nicht, wie sonst, durch eine Anzahl genauer Wägungen festzustellen, sondern nur den Wert der Pipettenskala gegenüber der Bürettenskala durch einige Versuche zu ermitteln. Zur Kalibrierung läßt man dann je 2 ccm aus der Bürette in die Pipette ab und notiert die Höhe im oberen Teile der letzteren, wonach man die Korrektion der Bürette berechnen kann. Natürlich ist diese nur relativ; will man den absoluten Wert der Grade wissen, so muß man den Inhalt der Pipette wie gewöhnlich bestimmen. Oder aber man bestimmt durch einige Wägungen, bis zu welchem der Teilstriche im Pipettenhalse die Pipette genau 2 ccm hält, stellt dann später immer bis zu dieser Marke ein und benutzt die Pipette, wie zuerst für die Kalibrierung beschrieben; dann erfährt man ohne größere Rechnungen, welche Korrekturen man bei Ablesungen der Bürette vorzunehmen hat. Selbstverständlich muß man für Eichungen nach dem wahren Liter die Bemerkungen S. 54 ff. berücksichtigen.

Für Büretten fertigt man sich zu bequemem Gebrauche Tabellen an, welche für die abgelesenen Kubikzentimeter der Bürette die wahren Gehalte angeben. Zweckmäßig ist es, diese Werte in ein Koordinatensystem einzutragen, die abgelesenen Kubikzentimeter als Abszissenwerte, die wahren Kubikzentimeter als Ordinatenwerte. Man erhält durch Verbindung der zugehörigen Punkte eine je nach der Genauigkeit der Bürette von einer Geraden weniger oder mehr abweichende Kurve, welche die Reduktion der abgelesenen Werte auf wahre Werte sehr erleichtert.

Selbstverständlich sollten beim praktischen Gebrauche die Maßflüssigkeiten eigentlich immer dieselbe Temperatur wie bei der Kalibrierung (Eichung) haben, und man sollte diese unbedingt auf den Gefäßen für die Normallösungen bezeichnen $\left(\text{z. B. } \frac{20^0}{4^0}\right)$. Kleinere Abweichungen von der Normaltemperatur haben nichts zu bedeuten, weil sie in die sonstigen Fehlergrenzen fallen; aber ganz bedeutende Fehler werden doch gemacht, wenn man etwa in einem nur 8—10° warmen oder noch kälteren Lokale arbeiten muß, was in Fabriklokalen im Winter oft vorkommt, oder andererseits, wie es in den besten Laboratorien unvermeidlich ist, im Sommer die Temperatur auf 25° oder darüber steigt. In solchen Fällen, d. h. wenn die Temperatur mehr als 2° von der normalen abweicht, sind Korrektionen ganz unvermeidlich.

Tafel III

zur Reduktion des bei der Temperatur t beobachteten Volumens von Titrierflüssigkeiten auf die Normaltemperatur 20° C.

° C	Wasser und $n/_{10}$-Lösungen	$n/_1$-HCl	$n/_1$-Oxalsäure	$n/_1$-H_2SO_4	$n/_1$-HNO_3	$n/_1$-Na_2CO_3	$n/_1$-NaOH
5	+ 1,36	+ 2,23	+ 2,38	+ 3,25	+ 3,32	+ 3,33	+ 3,53
6	1,36	2,15	2,30	3,10	3,16	3,17	3,34
7	1,35	2,07	2,20	2,94	3,00	2,99	3,15
8	1,32	1,97	2,10	2,76	2,82	2,80	2,95
9	1,28	1,85	1,99	2,58	2,62	2,61	2,74
10	+ 1,23	+ 1,73	+ 1,86	+ 2,39	+ 2,42	+ 2,41	+ 2,52
11	1,16	1,60	1,72	2,19	2,22	2,20	2,30
12	1,08	1,45	1,57	1,98	2,00	1,99	2,07
13	0,99	1,30	1,40	1,78	1,77	1,77	1,84
14	0,88	1,14	1,23	1,53	1,54	1,54	1,60
15	+ 0,76	+ 0,97	+ 1,05	+ 1,30	+ 1,31	+ 1,30	+ 1,35
16	0,63	0,79	0,85	1,06	1,06	1,06	1,09
17	0,49	0,61	0,65	0,81	0,81	0,81	0,83
18	0,34	0,41	0,44	0,55	0,55	0,55	0,56
19	+ 0,17	+ 0,21	+ 0,22	+ 0,28	+ 0,28	+ 0,28	+ 0,28
20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21	— 0,18	— 0,22	— 0,24	— 0,28	— 0,28	— 0,28	— 0,28
22	0,37	0,44	0,49	0,56	0,57	0,56	0,57
23	0,58	0,67	0,75	0,85	0,87	0,85	0,87
24	0,80	0,91	1,02	1,15	1,18	1,15	1,18
25	— 1,03	— 1,17	— 1,29	— 1,46	— 1,49	— 1,46	— 1,50
26	1,26	1,43	1,57	1,78	1,81	1,77	1,82
27	1,50	1,70	1,85	2,11	2,14	2,09	2,15
28	1,76	1,98	2,14	2,45	2,47	2,41	2,49
29	2,02	2,26	2,45	2,79	2,81	2,75	2,83
30	— 2,29	— 2,55	— 2,77	— 3,14	— 3,15	— 3,10	— 3,18

Für die allermeisten Fälle genügt es, wenn man diesen Korrektionen die Volumänderung des destillierten Wassers zugrunde legt; wo es auf die größte Genauigkeit ankommt, wird man die von Schulze (Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 167; 1882) oder besser die auf S. 73 angegebenen von Schloesser für eine Anzahl von Normalflüssigkeiten ausgearbeiteten Tabellen benutzen.

Zur Korrektion für die Ablesungen bei Temperaturen des Wassers unter und über 20° dient obige, von Schloesser (Chem.-Ztg. **29**, 509; 1905) berechnete Tabelle, gegründet auf den Ausdehnungskoeffizienten des Glases = 0,000027 und die von der phys.-technischen Reichsanstalt gegebenen Werte für die Ausdehnung des Wassers. Hiernach nehmen die verschiedenen Lösungen, die bei t° einen auf 20° justierten Literkolben bis zur Marke füllen, bei 20° einen Raum ein von 1000 ccm mehr (+) oder weniger (−) den in Tabelle III angegebenen Beträgen ausgedrückt in Kubikzentimetern. Man habe z. B. in einem auf 20° justierten Literkolben bei 22° eine $n/_1$-NaOH angesetzt, dann würde die Lösung bei 15° einen um 0,57 ccm kleineren Raum einnehmen; man müßte also, um normale Konzentration herzustellen, noch 0,57 ccm Wasser zusetzen. Oder man habe aus einer bei 20° justierten Bürette bei 16° 34,75 ccm $n/_1$-NaOH verbraucht, so würden diese bei der Normaltemperatur einen Raum von $34{,}75 + \frac{34{,}75 \times 1{,}09}{1000} = 34{,}79$ ccm eingenommen haben.

Um den Gebrauch von Meßgeräten (Meßkolben und Vollpipetten) auch bei von der Normaltemperatur abweichenden Temperaturen zu ermöglichen, sind dieselben mit einer Temperaturskala von 5 bis 30° versehen. Die Ringmarke bei 15° entspricht dem wahren Liter für die Gebrauchstemperatur 15° C gemäß der Nomenklatur $\frac{15^0\,C}{4^0}(0)$ und besagt, daß 1000 g Wasser von 4° C im luftleeren Raum in das Gefäß von 15° C eingewogen sind. Die anderen Marken geben die Ausdehnung des Wassers für die Temperaturen 15 bis 30° an. Auf diese Weise fällt das lästige, zeitraubende Temperieren der abzumessenden Flüssigkeiten fort und die Abmessungen werden äußerst korrekt (Bezugsquelle: Dr. Heinr. Göckel, Berlin, und Fritz Köhler, Leipzig; s. hierzu auch Urban (Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1569 und von Heygendorff [Chem. Ztg. **35**, 382; 1911]).

Meßinstrumente für Gase.

Wir kommen nun zu den Vorschriften über die Justierung von Meßinstrumenten für Gase. Man muß hier unterscheiden zwischen Apparaten für die eigentliche Gasanalyse, bei denen nur relative Messungen erforderlich und solchen für die Gasvolumetrie, bei denen absolute Gasmessungen nötig sind. Ferner muß man unterscheiden, ob das Gas durch Wasser oder durch Quecksilber abgesperrt wird (bei Nitrometern kommt auch Schwefelsäure in Betracht), und muß der Meniscuskorrektion für die Sperrflüssigkeiten Rechnung tragen,

falls die Ablesungen an Stellen mit ungleichen Röhrendurchmessern fallen.

Über die Ermittlung des Rauminhalts gasanalytischer Geräte liegen Anweisungen von Bunsen (Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 55 u. ff.), Berthelot (Traité pratique de l'analyse des gaz. 1906, S. 215—217), Göckel (Chem. Ztg. 29, 195; 1902; Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 305; 1906) und von Schloesser und Grimm (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 201; 1907) vor. Diese letztere Abhandlung, welche aus den von der Normal-Eichungskommission durchgeführten Untersuchungen entstanden ist, soll hier besonders berücksichtigt werden.

Tafel IV.

Meniscuskorrektionen für Quecksilber und Wasser.

Quecksilber			Wasser		
Durchmesser mm	Korrektion in ccm	Korrektion in mm	Korrektion in ccm	Korrektion in mm	Durchmesser mm
1	0,001	0,76			
2	2	54			
3	3	40	0,006	0,85	3
4	4	32	10	80	4
5	0,006	0,33	0,015	0,76	5
6	12	41	22	77	6
7	20	53	30	78	7
8	29	58	41	81	8
9	38	60	53	83	9
10	0,048	0,61	0,067	0,85	10
11	57	60	83	87	11
12	66	59	102	90	12
13	76	57	123	93	13
14	86	56	145	94	14
15	0,096	0,54	0,168	0,95	15
16	106	53	193	96	16
17	116	51	220	97	17
18	127	50	249	98	18
19	137	49	280	99	19
20	0,148	0,47	0,312	0,99	20
21	159	46	345	1,00	21
22	170	45	379	1,00	22
23	182	44	411	0,99	23
24	193	43	441	97	24
25	0,205	0,42	0,469	0,96	25
26	216	41	495	93	26
27	228	40	521	91	27
28	240	39	545	89	28
29	253	38	568	86	29
30	0,265	0,37	0,590	0,83	30

Die Verfasser ermitteln die einfachen Meniscuskorrektionen für Wasser und Quecksilber (die von den oben zitierten Autoren ebenfalls gemessen wurden), und zwar sowohl ihrem Volumen nach in Kubikzentimetern wie in Millimetern, nämlich als Höhe eines Zylinders vom Durchmesser des betreffenden Rohres (s. Tabelle S. 75).

Tafel V.

Doppelte Meniscuskorrektion des Quecksilbers in mg.

Durchmesser mm	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
3	76	79	82	85	88	91	94	97	101	104
4	108	113	118	123	129	135	141	148	156	165
5	174	183	193	204	215	228	243	259	276	294
6	314	336	359	382	406	430	454	478	502	526
7	550	574	598	623	647	671	695	719	744	768
8	792	817	841	866	890	915	940	964	989	1013
9	1038	1063	1088	1113	1138	1163	1188	1213	1238	1263
10	1288	1313	1338	1364	1389	1414	1439	1464	1490	1515
11	1540	1566	1591	1617	1642	1668	1694	1719	1745	1770
12	1796	1822	1848	1874	1900	1926	1953	1979	2005	2031
13	2058	2084	2111	2138	2165	2192	2218	2245	2272	2299
14	2326	2353	2380	2407	2434	2461	2488	2515	2542	2569
15	2596	2624	2651	2679	2706	2734	2762	2789	2817	2844
16	2872	2900	2928	2956	2984	3012	3040	3068	3096	3124
17	3152	3180	3209	3237	3266	3294	3322	3351	3379	3408
18	3436	3465	3494	3522	3551	3580	3608	3637	3666	3695
19	3724	3753	3782	3812	3841	3870	3899	3928	3957	3987
20	4016	4046	4076	4105	4135	4165	4195	4225	4254	4284
21	4314	4344	4374	4404	4434	4464	4494	4524	4554	4584
22	4614	4645	4675	4706	4736	4767	4798	4828	4859	4889
23	4920	4951	4982	5013	5044	5075	5106	5137	5168	5199
24	5230	5261	5293	5324	5356	5387	5418	5450	5481	5513
25	5544	5576	5608	5640	5672	5704	5736	5768	5800	5832
26	5864	5896	5928	5960	5992	6024	6057	6089	6121	6153
27	6185	6218	6251	6284	6317	6350	6383	6416	6449	6482
28	6515	6548	6581	6614	6647	6680	6713	6746	6779	6812
29	6845	6879	6912	6946	6979	7013	7047	7081	7115	7148
30	7182									

Nach Schloesser und Grimm wird die Prüfung gasanalytischer Apparate in folgender Weise vorgenommen:

1. Bei Geräten auf Ausguß für benetzende Flüssigkeiten, z. B. der Hempelschen Bürette, die bei der Prüfung dieselbe Lage haben wie beim Gebrauche, geschieht die Prüfung wie bei maßanalytischen Geräten nach S. 63. Man läßt bis einige Millimeter oberhalb der Marke

die Flüssigkeit ab, nimmt dann aber die Einstellung nicht nach einer bestimmten Zeit vor, sondern beobachtet den Nachlauf so lange, bis er konstant geworden ist, und stellt dann auf die Marke ein. Den Ablauf bewirkt man durch eine an das Rohr vermittels eines möglichst kurzen und elastischen Schlauchs angesetzte Spitze. Die Ablauföffnung der Spitze muß möglichst eng sein, weil bei langer Auslaufzeit der Bürette der Nachlauf schneller beendet ist, als bei kurzer. Die weitere Berechnung und Manipulation erfolgt, wie auf S. 53 geschildert ist.

2. Bei den für Quecksilber justierten Geräten, die meist bei der Prüfung die umgekehrte Lage haben wie beim Gebrauche, ist die Meniscuskorrektion zu berücksichtigen. Man bestimmt zunächst den Durchmesser des Geräts entweder durch direkte Messung wie bei Eudiometern, oder man begnügt sich, wenn keine besondere Genauigkeit erforderlich ist, mit der Messung des äußeren Durchmessers und macht für die Glasdicke einen Abzug von 1 mm bei kleineren, 1,5 mm bei größeren Durchmessern. Für den gefundenen inneren Durchmesser ist dann die Meniscuskorrektion zu berechnen. Die Tabelle V gibt diese Korrektion, nach Zehntelmillimeter fortschreitend, in Milligramm an, wobei die angeführten Zahlen die doppelte Meniskuskorrektur des Quecksilbers für alle praktisch in Betracht kommenden Temperaturen bedeuten. Die Berücksichtigung der doppelten Meniscuskorrektionen geht aus folgendem hervor: Die Kenntnis des einem gewissen Gewichte Flüssigkeit entsprechenden Volumens reicht zur Ermittlung des Rauminhalts dann nicht aus, wenn, wie hier notwendig, das betreffende Gerät bei der Prüfung die umgekehrte Lage hat wie beim Gebrauche.

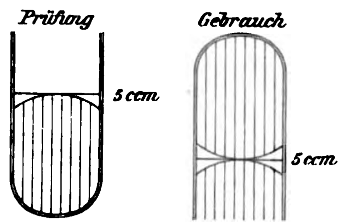


Fig. 41. Fig. 42.
Kalibrierung von Gas-Meßinstrumenten.

Ein Eudiometer möge z. B. bei der Prüfung, wobei sein geschlossenes Ende sich unten befindet, bis zu einer Marke 5 ccm Quecksilber fassen. Würde nun im praktischen Gebrauche, bei dem das offene Ende des Rohres unten ist, das Quecksilber bis zu derselben Marke durch ein Gas verdrängt werden, so würde letzteres, wie die Fig. 41 und 42 zeigen, einen um das doppelte Volumen des Meniscus größeren Raum einnehmen als 5 ccm.

Man spannt nun das Gerät umgekehrt in ein Stativ, verbindet das Ansatzrohr des Hahnes durch einen starken Kautschukschlauch mit einem Trichter und läßt durch diesen zunächst so viel Quecksilber eintreten, daß nur die Hahnbohrung gefüllt ist. Etwa im Rohrstutzen des Hahnes haften gebliebene Quecksilbertröpfchen werden entfernt. Hierauf stellt man das Gerät auf die rechte Schale der Wage oder hängt es unter diese, nachdem man die Wage auf ein geeignetes Gestell gebracht hat, und legt auf die rechte Schale so viel Gramm, als nach der Tabelle VI der Quecksilberfüllung des Gesamtinhalts entsprechen, und

Tafel VI.

Gewicht eines Kubikzentimeters Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen, Normaltemperatur 20°.

°C	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9	
15	13,5575	13,5573	13,5571	13,5569	13,5567	13,5565	13,5563	13,5560	13,5558	13,5556	15
16	554	552	550	548	546	544	542	540	538	535	16
17	533	531	529	527	525	523	521	519	517	515	17
18	513	510	508	506	504	502	500	498	496	494	18
19	492	489	487	485	483	481	479	477	475	473	19
20	13,5471	13,5469	13,5467	13,5464	13,5462	13,5460	13,5458	13,5456	13,5454	13,5452	20
21	450	448	446	444	441	439	437	435	433	431	21
22	429	427	425	423	421	419	417	414	412	410	22
23	408	406	404	402	400	398	396	394	391	389	23
24	387	385	383	381	379	377	375	373	371	369	24
25	13,5366	13,5364	13,5362	13,5360	13,5358	13,5356	13,5354	13,5352	13,5350	13,5348	25
26	346	343	341	339	337	335	333	331	329	327	26
27	325	323	320	318	316	314	312	310	308	306	27
28	304	302	300	298	295	293	291	289	287	285	28
29	283	281	279	277	275	272	270	268	266	264	29

tariert aus. Hierauf spannt man das Gerät wieder in das Stativ und läßt das Quecksilber bis zur untersten zu prüfenden Marke eintreten, wobei man darauf achtet, daß der Meniscus steigend seine richtige Lage einnimmt, hängt das Gerät wieder unter die rechte Schale der Wage und nimmt von dieser so lange Gewichte ab, bis Gleichgewicht hergestellt ist.

Der Gesamtinhalt des Geräts möge 50 ccm, die Normaltemperatur 20°, die Temperatur des Quecksilbers 19,7° betragen. Das Meßrohr des Gefäßes habe drei verschieden weite Durchmesser, die zu 7,2, 24,8 und 16,5 mm bestimmt sein mögen; die Meniscuskorrektionen wären demnach nach Tafel (S. 76) 598, 5481 und 3012 mg. Man wolle im engsten Rohre den Abschnitt 3 ccm, im mittleren den zu 20 ccm und im obersten den zu 50 ccm bestimmen. Dann tariert man zweckmäßig mit 680 g (dem auf eine runde Zahl gebrachten Sollgewicht von 50 ccm Quecksilber) aus. Die Wägung des bis zu den genannten Punkten gefüllten Geräts möge bzw. 39,875, 272,458, 677,025 g als Gewicht des Quecksilbers ergeben haben. In der Gebrauchslage hätte dann das Gewicht um den Wert der oben angeführten Meniscuskorrektionen (Tafel S. 76) mehr, also bzw. 40,473, 277,939, 680,037 g betragen, während das Sollgewicht nach Tafel S. 78 bzw. 40,643, 270,954, 677,385 g ausmacht. Die betreffenden Räume fassen demnach bzw. 0,170 g zu wenig, 6,985 g und 2,652 g zu viel, d. h. sie sind um 0,01 ccm zu klein bzw. 0,52 ccm und 0,20 ccm zu groß.

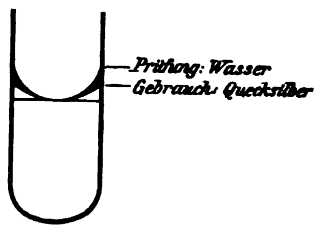


Fig. 43. Kalibrierung von Meßinstrumenten.

Die Prüfung der für Quecksilber justierten Geräte, namentlich wenn sie mit einem Hahne versehen sind, läßt sich auch mit Wasser unter Benützung der für maßanalytische Geräte bestimmten Tabellen ausführen. Bei dieser Prüfung bildet sich, wie die Fig. 43 zeigt, der Meniscus des Wassers in derselben Lage aus wie der des Quecksilbers im Gebrauche. Man findet deshalb, da der Meniscus des Wassers ein größeres Volum hat als der des Quecksilbers, den geprüften Abschnitt um die Differenz der einfachen Meniscuskorrektionen: Wasser minus Quecksilber zu groß. Diese Differenzen sind in der untenstehenden Tabelle unter ΔC_M angegeben. Hätte man demnach bei der Prüfung des vorerwähnten Geräts mit Wasser das Intervall 20 ccm zu 20,774 ccm gefunden, so würde beim Gebrauche mit Quecksilber das Gas einen Raum von $20{,}774 - 0{,}261 = 20{,}51$ ccm einnehmen.

Die Forderung, genau 100 ccm oder sonst ein bestimmtes Volum zwischen zwei Gashähnen einzuschließen, wie z. B. bei der Winklerschen Gasbürette, ist in der Praxis nie genau zu erfüllen. Daher sollte deshalb der richtige Wert auf der Bürette vermerkt sein.

Gasmeßröhren mit Millimeterteilung, wie sie von Bunsen ausschließlich verwendet wurden, lassen sich natürlich für alle Gebrauchstemperaturen und Sperrflüssigkeiten anwenden, müssen aber für jeden

Fall besonders kalibriert und mit einer entsprechenden Tabelle verwendet werden. Sie kommen für die technische Analyse kaum in Betracht.

Differenz der einfachen Meniscuskorrektionen von Wasser gegen Quecksilber in Kubikmillimeter.

Durchmesser mm	ΔC_M	Durchmesser mm	ΔC_M	Durchmesser mm	ΔC_M
3	3	13	46	23	229
4	6	14	59	24	247
5	9	15	72	25	264
6	10	16	88	26	279
7	10	17	104	27	293
8	11	18	123	28	305
9	15	19	143	29	315
10	20	20	164	30	324
11	27	21	187		
12	36	22	208		

Instrumente für Maßanalyse.

Diese, also Meßkolben, Meßzylinder, Pipetten, Büretten sind jedem technischen Chemiker bekannt. Eine ausführliche Beschreibung ihrer verschiedenen Formen mit zahlreichen Abbildungen findet sich als erster Abschnitt des Mohr-Classenschen Lehrbuches der chemisch-analytischen Titriermethoden und bei Beckurts: Die Methoden der Maßanalyse. Hier seien nur einige für technische Laboratorien speziell beachtenswerte Punkte hervorgehoben.

Von den verschiedenen Arten von Büretten ist die zugleich billigste und zweckmäßigste diejenige mit Glasstäbchenverschluß ohne metallenen Quetschhahn, wie sie in Fig. 44 gezeigt ist.

Beim Zusammendrücken an der Stelle, wo das Glasstäbchen *a* liegt, nimmt das Kautschukrohr die in Fig. 45 gezeigte Form an, läßt also an beiden Seiten Kanäle für die Flüssigkeit. Man erlangt bald damit solche Übung, daß man beliebig schnell oder langsam auslaufen lassen kann. (Einen auf ähnlichem Prinzipe beruhenden Bürettenverschluß beschreibt Kippenberger, Chem. Ztg. 27, 1255; 1903). Diese gar nichts kostende Vorrichtung ist viel dauerhafter als alle die verschiedenen Formen von Quetschhähnen nebst den dazu gehörigen Kautschukröhren. Man kann sogar dieselbe Form von Abschlüssen für gasanalytische Zwecke brauchen, besonders bei Orsat-Apparaten, statt der teuren und zerbrechlichen Glashähne.

Natürlich darf sich im Glasrohr unterhalb *a* keine Luftblase ansetzen, da diese bei raschem Entleeren der Bürette teilweise oder ganz mitgerissen werden kann und damit zu fehlerhaften Ablesungen Anlaß gibt. Luftblasen entfernt man einfach dadurch, daß man die Glasspitze unterhalb *a* nach aufwärts biegt und in dieser Stellung Flüssigkeit aus der Bürette auslaufen läßt, welche die Luftblase vor sich schiebt.

Von den für Permanganat- und Jodlösung doch nicht entbehrlichen Glashahnbüretten sind nur diejenigen mit seitlichem Hahn brauchbar.

Das Ablesen der Büretten kann für die Betriebskontrolle in Fabriken meist ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erfolgen. Für genauere Laboratoriumsarbeit sind jedoch solche unerläßlich. Hiervon seien folgende angeführt.

Um bei den für feinere Arbeiten gebräuchlichen Büretten, z. B. den 50 ccm haltenden, in $^1/_{10}$ ccm geteilten, noch mit einiger Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen zu können, werden viele besser eine Lupe zu Hilfe nehmen; Kurzsichtige brauchen dies meist nicht. Derartige Lupen, welche zur Ablesung von Beckmann-Thermometern verwendet werden, sind an der Bürette verschiebbar anzubringen. Sie besitzen ein Fadenkreuz, welches auf den tiefsten Punkt des Meniscus eingestellt wird, wobei die scharfe Einstellung durch Beleuchtung des Gesichtsfeldes durch ein passend angebrachtes Glühlämpchen ermöglicht wird (siehe Zeller, Chem. Ztg. 31, 115; 1907).



Fig. 44. Bürette mit Glasstabverschluß.

Es wird nötig sein, zwei Quellen von Unsicherheit zu vermeiden, nämlich die verschwommene Grenze zwischen Luft und Flüssigkeit und den Parallaxenfehler. Die erstere wird allgemein dadurch vermieden, daß man die untere Begrenzungslinie des schwarzen Meniscus als Norm annimmt, was allerdings bei dunkleren Flüssigkeiten (Permanganatlösung) nicht angeht. Diese Linie wird viel schärfer begrenzt, wenn man das Licht von unten dadurch abhält, daß man ein Blatt schwarzes Papier mit der Oberkante einige Millimeter unter den Meniscus hält. Allenfalls kann man dies sogar durch die geschlossenen Finger der Hand ersetzen. Eine besondere Beleuchtung des oberen Teiles ist kaum erforderlich. Statt des schwarzen Papieres verwendet Bergmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 853; 1898) eine geschwärzte Holzklammer mit Griff, die auf die Bürette von der Seite her aufgesteckt wird; er fügt dazu noch eine darauf aufgeschraubte Platte von mattweißem Glase. Schellbach versieht die Büretten mit zwei schmalen, weißen Längsstreifen an der Hinterwand, wodurch an der Meniscusgrenze eine feine Spitze entsteht, die man zum Ablesen verwendet. Dem Schellbachschen Streifen ähnliche Ablesevorrichtungen werden von Brendler im D. R. P. 178137 und von Kusnezow (Zeitschr. f. anal. Chem. 46, 515; 1907) angegeben.



Fig. 45. Glasstabverschluß.

Die zweite Unsicherheit entsteht durch die Parallaxe. Wenn man das Auge nicht ganz genau in der Ebene des Meniscus hält, wird die Ablesung um mehrere Hundertstel eines Kubikzentimeters zu hoch oder zu niedrig ausfallen können. Dies wird wegfallen, wenn man für die Ablesung eine kreisförmige Marke benutzt, die als ein einfacher Strich erscheinen wird, wenn

sich das Auge genau in derselben Ebene befindet. Zu diesem Zwecke sind von Erdmann, Beutell, Prinzl, Rey und Diethelm Schwimmer konstruiert worden, deren Beschreibung sich in der 5. Auflage dieses Werkes, S. 57 u. ff., findet. Die Anwendung dieser Schwimmer ist wegen ihrer Unzuverlässigkeit nicht zu empfehlen (Kreitling, Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 829, 990; 1900 und 15, 4; 1902).

Die Normal-Eichungs-Kommission verwirft sie ebenfalls und will die Schwimmer dadurch ersetzen, daß nach ihren Vorschriften die Marken für die Teilungen die Bürette entweder voll oder zu $^3/_5$ oder $^1/_2$ umfassen; man muß dann die Bürette so stellen, daß sich die Marken an der linken Seite befinden, vorn und hinten sichtbar sind und bei richtiger Haltung des Kopfes an der Ablesungsstelle nur als ein Strich erscheinen. Hierdurch wird allerdings der Zweck erreicht, die Parallaxe zu vermeiden; aber erstens bleibt hier die Unsicherheit der Meniscusablesung bestehen, die man eben bei allen Büretten durch irgend eine Art Blende vermeiden muß, und zweitens kommen solche Büretten

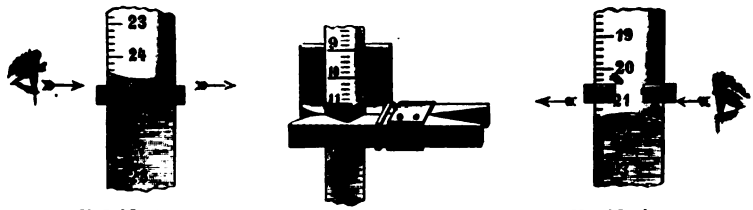


Fig. 46. Visier-Blende nach Dr. Göckel.

teuer zu stehen (einige Mark teurer als gewöhnliche Büretten von gleicher Genauigkeit). Wo es auf die Kosten nicht ankommt, sind diese Büretten in der Tat recht empfehlenswert, obwohl ihnen zuweilen auch Ermüdung des Auges vorgeworfen wird, was von Schloesser bestritten wird. Mit Hilfe eines außerhalb der Bürette gleitenden, mit einer Ringmarke versehenen Glasrohrs will Goetze (Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 382; 1911) den Ablesefehler vermeiden (s. a. Sacher, Chem. Ztg. 35, 622; 1911).

Die beste Lösung der Aufgabe, sowohl die Parallaxe zu vermeiden, wie eine schärfere Ablesung herbeizuführen, wird nach den bisherigen Erfahrungen durch die von Dr. H. Göckel (Chem. Ztg. 27, 1036; 1903) konstruierte Visierblende, Fig. 46, gegeben, welche sowohl Schwimmer wie Ringmarken entbehrlich macht. Sie beruht auf ganz ähnlichem Prinzip wie die Klammern von Bergmann (S. 81) und wird wie diese 2—3 mm unterhalb der tiefsten Stelle des Meniscus auf die Bürette geklemmt, was infolge der von Göckel gewählten Querschnittsform bei Röhren von 9—20 mm Durchmesser mit einer und derselben Klammer angeht, so daß dieses System zugleich das denkbar billigste ist. Die schwarze Klammer blendet das überflüssige Licht ab und erzeugt eine sehr scharfe, schwarze Grenzlinie. Nötigenfalls kann man, besonders

bei nicht ganz gutem Lichte, auch ein Blatt weißes Papier hinter die Bürette halten, um die Einteilung besser zu beleuchten, oder kann ein solches mit einem Reißnagel an der Klammer befestigen, was die zerbrechliche matte Scheibe Bergmanns vollständig ersetzt. Das Neue an der Göckelschen Blende ist die Vermeidung der Parallaxe dadurch, daß die Öffnung der Blende genau senkrecht zu deren Horizontalflächen geführt ist. Angeschraubte Metallscheibchen bewirken, daß beim Öffnen und Schließen der Blende deren Bewegung stets in derselben Ebene erfolgt. Man braucht also, um die Parallaxe zu vermeiden, nur das Auge in solche Höhe zu bringen, daß die Vorder- und Hinterkante der oberen Blendenfläche sich decken. Bei einem Quecksilbermeniscus wird, wie die Figur zeigt, derselbe Zweck erreicht, indem man die Blende 2 bis 3 mm über demselben anlegt. Die Göckelsche Blende hat sich in vielen Laboratorien ausgezeichnet bewährt und hat auch für gewöhnliche Büretten mit kurzen Strichen die Anwendung von Schwimmern vollkommen entbehrlich gemacht. Sie wird auch bei undurchsichtigen Lösungen (Permanganat) zur Vermeidung der Parallaxe angewendet, obwohl man hier natürlich keinen Meniscus sieht.

Die Büretten, Pipetten und andere Meßgefäße müssen vor ihrer Anwendung einer guten Reinigung unterzogen werden, worüber das S. 64 Gesagte zu berücksichtigen ist. Über Berücksichtigung der Ablaufzeit wird auf S. 63 verwiesen.

Verschiedene Flüssigkeiten verursachen verschiedene Benetzung des Glases, weshalb dann beim Ablaufen verschiedene Volumina erhalten werden. Hierüber haben Jul. Wagner (Maßanalytische Studien, S. 13) und Schloesser und Grimm (Chem. Ztg. 30, 1071; 1906) Versuche angestellt. Bei $n/_{10}$-Lösungen (ausgenommen Jodlösung und Silbernitratlösung) fallen die Fehler, die durch Zähigkeit, Adhäsion und Capillarität verursacht werden, außer Betracht, ebenso bei $n/_1$-Lösungen (ausgenommen $n/_1$-Na_2CO_3-Lösung). Größere Differenzen sind bei alkoholischen Flüssigkeiten und Schwefelsäure erwiesen worden. Bei $96^0/_0$iger Schwefelsäure flossen aus einer 100 ccm-Pipette 442 cmm und aus einer 10 ccm-Pipette 85 cmm weniger aus als Wasser. Ebenso ist der Fehler bei konzentrierten laugenhaften Lösungen in Rücksicht zu ziehen. Durch Veränderungen der Wartezeit lassen sich sogar derartige negative Abweichungen in positive umwandeln. Allgemeine Regeln über die erforderliche Wartezeit lassen sich nicht geben, da diese von der Auslaufzeit und Art der Flüssigkeit abhängt und deshalb für jede Flüssigkeit und Pipette besonders ermittelt werden müßte. Um dies zu umgehen, benutze man bei genauen Analysen Pipetten mit zwei Marken auf Einguß und Ausguß. Man benützt bei Abmessung der konzentrierten Flüssigkeit die Marke auf Einguß und spült nach vollzogenem Ablauf sorgfältig mit Wasser nach.

Von Büretten-Stativen und Haltern wird man in technischen Laboratorien wohl keine der komplizierten Formen, sondern nur die einfachen und billigen verwenden, namentlich diejenigen, bei denen eine größere Anzahl von Büretten nebeneinander aufgestellt werden kann. Sehr nötig ist es, solche Formen zu wählen, bei denen nicht ein

Teil der Teilung durch den Halter verdeckt wird. Eine äußerst einfache und billige Form von Haltern zeigt Fig. 47 [1]). Die Bürette liegt einerseits in den halbrunden Ausschnitten des Holzes und wird an diese durch die Darmseite *a* vermittels des drehbaren Stiftes *b* angepreßt. Durch Drehung von *b* kann man *a* so weit auslassen, daß man die Bürette leicht hinein- oder herausnehmen kann.

Sehr allgemein verwendet man in technischen Laboratorien Büretten mit Vorrichtung zum Füllen von unten mittels eines unten angeschmolzenen Seitenröhrchens oder (was sich an jeder gewöhnlichen Bürette anbringen läßt) mittels eines zwischen das untere Ende der Bürette

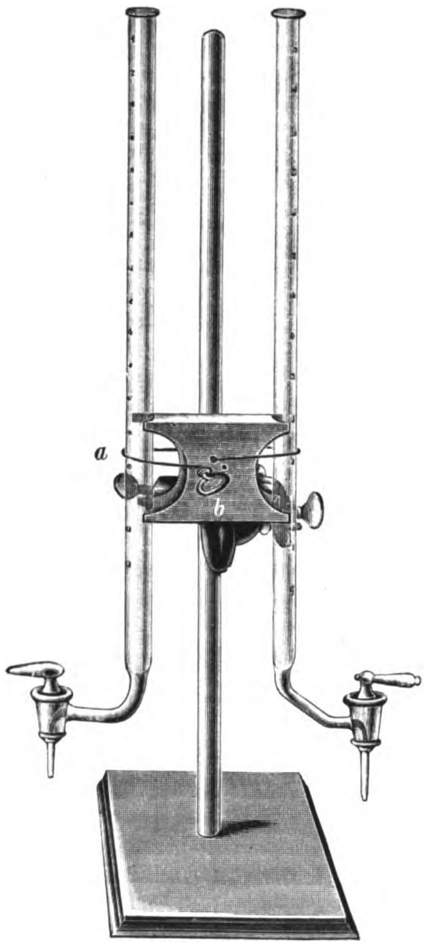


Fig. 47. Büretten-Stativ.

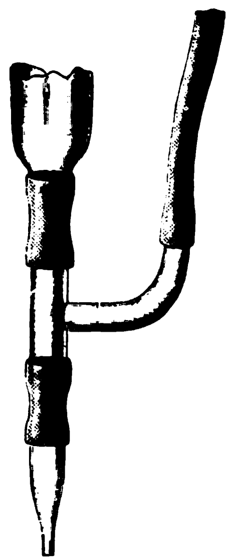


Fig. 48. Büretten-Zufluß.

und die Auslaufsspitze eingeschalteten T-Stückes, an dessen Horizontalarm sich ein Kautschukrohr anschließt, das zu einem höher aufgestellten Vorratsgefäß führt (Fig. 48). Durch einen eingeschalteten Quetschhahn oder Glashahn wird nach Bedarf die Bürette von unten gefüllt,

[1]) Lunge hat diese Form in amerikanischen Laboratorien gesehen und C. Desaga in Heidelberg veranlaßt, sie anzufertigen.

was einen augenfälligen Gewinn an Zeit und Reinlichkeit mit sich bringt. Auch für Flüssigkeiten, die nicht mit Kautschuk in Berührung gebracht werden dürfen, ist dieses Füllungsprinzip vorgeschlagen worden, z. B. von Gawalowski (Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 218; 1885).

Man muß, gleichviel ob man eine stehende Nachlaufvorrichtung besitzt, oder ob man die Büretten von Hand auffüllt, die Vorratsflaschen für Normallösungen mindestens einmal täglich, am besten bei Beginn der Tagesarbeit, gut umschütteln, um das aus der Flüssigkeit abdunstende Wasser, das sich im oberen leeren Teile des Gefäßes kondensiert, wieder mit der Lösung zu vereinigen. Bei Permanganatlösungen erfolgt die Vereinigung der abgedunsteten Wassertropfen mit der Titerflüssigkeit durch drehendes Neigen der Vorratsflasche, um ein Aufwirbeln des abgesetzten Braunsteins zu vermeiden. Daß man das Vorratsgefäß, wenn es in der oben beschriebenen Weise mit der Bürette zum Nachlaufen verbunden ist, durch Röhren mit Chlorcalcium, Ätzkali usw. nach außen abschließen oder (was weniger bequem ist) daraus ein Rohr oben in die Bürette zurückführen muß, um Veränderung durch Verdunsten von Wasser, Anziehung von Kohlendioxyd oder Sauerstoff u. dgl. zu vermeiden, versteht sich von selbst. Man übersehe auch nicht, jedesmal vor dem ja nur in größeren Zeiträumen nötigen Auffüllen des kleineren, zum Speisen der Büretten dienenden Gefäßes das große Vorratsgefäß, in dem die Hauptmenge der Normallösung aufbewahrt wird, und das häufig 50 l und mehr faßt, trotz der dadurch verursachten Mühe ebenso, wie oben für das kleinere Gefäß vorgeschrieben, umzuschütteln. Bei Anordnung der bekannten eisernen Säureballonständer kann man dies ohne Hilfe allein ausführen.

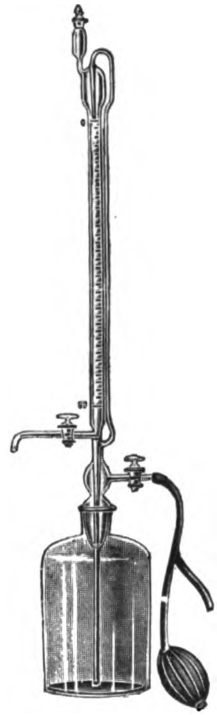


Fig. 49. Bürette mit Nullpunktseinstellung.

Für recht viele Zwecke sind die u. a. von O. Knöfler konstruierten Apparate sehr gut zu verwenden, bei denen die Bürette auf der Vorratsflasche selbst steht und durch Einblasen mittels eines Gummiballes von unten gefüllt wird. Die Apparatenhandlungen führen verschiedene Formen dieser Apparate. Hierbei kann man auch Berührung mit Kautschuk ausschließen, ohne das Umschütteln der Flasche unmöglich zu machen.

Sehr gut kann man damit auch eine (ebenfalls in den Handlungen in verschiedenen Ausführungsarten vorhandene) Überlaufvorrichtung verbinden, bei denen man nicht auf den Nullpunkt einzustellen braucht, weil dieser durch das Oberende der Bürette selbst gebildet wird, und das beim Einfüllen Überlaufende immer wieder in das Gefäß zurückläuft. Fig. 49 zeigt eine solche Form (von Dr. Heinrich Göckel & Co. in Berlin).

Es wird eine große Anzahl verschiedener Ausführungsformen von Büretten und Titrierapparaten im Handel angepriesen, die sich meist durch höheren Preis und komplizierte Bauart auszeichnen und vor den einfachen Instrumenten keine wesentlichen Vorreile besitzen. Göckel (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 99; 1906) beschreibt eine Bürette zum Titrieren heißer Lösungen. Für Massentitrationen ist ein komplizierter Apparat von Frings (Chem. Zentralbl. **1904**, I, 606) angegeben worden.

Pipetten.

Über in kleinere Einheiten eingeteilte Meßpipetten ist hier weiter nichts zu sagen, und ist nur auf S. 57 zu verweisen, was die Art ihres Gebrauches betrifft. Man braucht selten solche Pipetten in größeren Dimensionen, meist nur 1 ccm (in $^1/_{100}$ geteilt), 2 ccm (in $^1/_{50}$ geteilt) und 5 ccm, allenfalls 10 ccm (in $^1/_{20}$ oder $^1/_{10}$ geteilt). Da sie meist zur Abmessung der zu analysierenden Lösung dienen, so ist auf ihre Richtigkeit besonderes Gewicht zu legen.

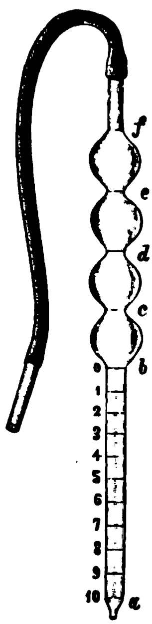


Fig. 50. Pipette von Bleier.

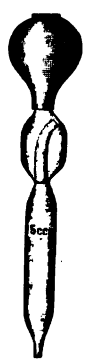


Fig. 51. Überlauf-Pipette.

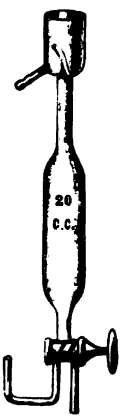


Fig. 52. Überlauf-Pipette.

Die von Bleier (Chem. Ztg. 21, 1028; 1897) angegebenen Meßgefäße, von denen Fig. 50 die Meßpipette zeigt, sollen mittels einer und derselben Pipette, sagen wir Mengen bis 50 ccm in beliebigen Größen ausfließen lassen, je nachdem man die Punkte *b*, *c*, *d*, *e* oder *f* als Nullpunkte annimmt. Zwischen *b*—*c*, *c*—*d*, *d*—*e*, *e*—*f* müssen immer ganz genau 10 ccm enthalten sein und die Verbindungsröhrchen nicht zu weit sein, sonst würde dieses Prinzip keinen praktischen Wert haben.

Über die Art des Gebrauches von Vollpipetten sei auf S. 57 verwiesen. Man verwendet „Pipetten auf Abstrich", bei denen nur eine obere Marke vorhanden ist, besser nur für weniger wichtige Zwecke,

namentlich Betriebsanalysen; da, wo es auf möglichst große Genauigkeit in der Abmessung ankommt, bedient man sich lieber der Pipetten, welche auch eine untere Marke besitzen, die am besten gerade über der Verengerung angebracht ist, an der Stelle, bis zu welcher die Pipette bei verdünnten Lösungen von selbst ausläuft, so daß man nicht leicht aus Versehen über diesen Punkt hinauskommen wird. Hierbei wird auch die von Jul. Wagner bei Pipetten mit zwei Marken bemerkte Ermüdung nicht eintreten, auch wenn man die zum Nachlaufen nötige Zeit verstreichen läßt, am besten in der Art, daß man die Pipette bis einige Millimeter über die untere Marke auslaufen läßt, $^1/_2$ Minute wartet (vgl. S. 57), dann bis zur Marke ablaufen läßt und schließlich abstreicht. Man vergesse nicht, ehe man auf die obere Marke einstellt, die den unteren Teil der Pipette außen benetzende Flüssigkeit mit reinem Wasser abzuspülen.

Da, wo man sehr häufig mit der Pipette eine und dieselbe Menge abzumessen hat, sind die sich selbst einstellenden Pipetten (Überlauf-Pipetten) sehr angebracht, am meisten da, wo es sich um größere Mengen (50 bis 100 ccm) handelt, aber oft auch in anderen Fällen. Fig. 51 und 52 zeigen solche Pipetten, die natürlich auch in anderen Formen vorkommen. (Siehe u. a. Greiner und Friedrichs, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 465; 1905, Stein, Chem. Ztg. 30, 967; 1906, Tschermak, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 961.)

Man übersehe nicht, daß das Messen in Pipetten dem Wägen auf einer analytischen Wage an Genauigkeit weit nachsteht. Das gerade für technische Zwecke so sehr gebräuchliche Verfahren, eine größere Menge von Substanz abzuwägen, in einem Meßkolben aufzulösen und davon mittels einer Pipette einen aliquoten Teil zur Analyse herauszunehmen, ein Verfahren, dessen große Vorteile für viele Zwecke hier gar nicht erörtert zu werden braucht, ist selbst bei sorgfältiger Kalibrierung der Meßgefäße (ohne eine solche ist es ganz zu verwerfen) in bezug auf die eigentliche analytische Operation nie so genau als die Abwägung einer geringeren Menge von Substanz und direkte Analyse derselben. Allerdings kann der höhere Grad der Genauigkeit durch die Schwierigkeit, eine gute Durchschnittsprobe mit kleinen Substanzmengen zu erhalten, wieder mehr als aufgewogen werden.

Qualität des Glases für Maßanalyse (vgl. Bd. II, Abschnitt „Glas").

Es ist sehr wichtig, auf diese zu achten, und zwar nicht allein auf das für die Meßinstrumente (Büretten, Kolben usw.) verwendete Glas, worin man ja vom Hersteller der Instrumente abhängig ist, sondern ganz ebenso auf das Material der beim Titrieren angewendeten Bechergläser und Kolben. Es ist längst bekannt, daß viele Gläser schon durch destilliertes Wasser, noch mehr aber durch Alkalien langsam angegriffen werden und sowohl Kieselsäure wie auch Alkali abgeben. (Vgl. Kohlrausch, Lehrb. d. praktischen Physik **1901**, 30, Haber und Schwenke, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 143; 1904, Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 233; 1907, sowie Mylius und Groschuff, Chem. Zentralbl.

1910, I, 1551.) Gegen Säuren leisten sie viel mehr Widerstand. Früher kam es oft vor, daß Büretten, in denen Natronlauge längere Zeit stand, Risse bekamen; jetzt scheint dies weniger vorzukommen. Doch wird man alkalischen Normalflüssigkeiten, die in gewöhnlichem Glase längere Zeit gestanden haben, nicht ohne Nachprüfung trauen können. Nach der Stärke des Angriffs ordnen sich die wässerigen Alkalien absteigend in der Reihenfolge NaOH, KOH, NH_3, $Ba(OH)_2$.

Ungleich stärker ist der Angriff auf das Glas beim Erhitzen. Schon aus diesem Grunde ist die größere Schärfe des Farbenwechsels bei Phenolphthalein und Lackmus gegenüber Methylorange in sehr vielen Fällen in der Praxis ganz trügerisch; denn da man bei den erstgenannten Indicatoren längere Zeit kochen muß, um die Kohlensäure auszutreiben, so wird, wenn man dies in Gefäßen aus gewöhnlichem Glase tut, leicht die Titration einen merklich zu hohen Alkaligehalt ergeben. Hiergegen kann man sich durch Anwendung von Porzellangefäßen oder, fast vollständig, durch diejenige von besonders zu diesem Zwecke fabrizierten Glassorten (Neues Jenaer Geräteglas, Kavalierglas) schützen.

Bei längerem Kochen von normalen Natriumcarbonatlösungen läßt nicht nur das gewöhnliche Thüringer Glas ganz erhebliche, sondern auch das Jenaer Geräteglas noch ganz merkliche Mengen von Natron (und Kieselsäure unter Ausscheidung von Calciumsilicat) in Lösung gehen (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 195; 1904).

Rasch auszuführende, mikrochemische Proben zur Erkennung und Beurteilung von Glassorten finden sich bei Mylius und Groschuff (l. c.). Methylrot (S. 116) eignet sich nach Halle und Pribram (Ber. 47, 1400; 1914) recht gut zur Untersuchung des Aufschlusses von Gläsern durch wässerige Flüssigkeiten.

Indicatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Die Anwendung von Indicatoren beruht darauf, daß sie bei Zusatz einer Säure oder einer alkalischen Flüssigkeit an einem bestimmten Punkte ihre Farbe ändern. Dieser Punkt kann praktisch mit dem zusammenfallen, den man als „Neutralitätspunkt" bezeichnet, doch ist dies keineswegs immer der Fall. Nach Salm und Friedenthal (Zeitschrift f. Elektrochem. 13, 125; 1907) zeigen die Indicatoren den Äquivalenzpunkt einer Lösung an, d. h. den Punkt, an dem z. B. einer Säure die äquivalente Menge einer Base zugesetzt worden ist. Der Äquivalenzpunkt fällt mit dem Neutralitätspunkt nur dann annähernd zusammen, wenn Säure und Base gleich stark sind, was bei der am häufigst vorkommenden Titration von starken Säuren mit starken Basen (oder umgekehrt) der Fall ist. Dann wird der Farbenumschlag eintreten, wenn z. B. auf 1 Molekül HCl gerade ein Molekül NaOH kommt, also die Verbindung NaCl sich bildet. Da man stets mit verdünnten Lösungen arbeitet, so ist der größte Teil des NaCl in seine Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' dissoziiert, ebenso wie die Natronlauge in der wässerigen Lösung in $Na^{\cdot}$ und OH', die Salzsäure in $H^{\cdot}$ und Cl' gespalten war. Die Neutralisation bedeutet vielmehr nun, daß der überwiegende

Teil der freien Wasserstoffionen, welche die saure Reaktion hervorrufen, sich mit dem überwiegenden Teil der freien Hydroxylionen (welche die alkalische Reaktion bedingen), zu undissoziiertem Wasser vereinigen, und daß beim Neutralitätspunkte nun in der Lösung sich neben Na· und Cl′ ebensoviel freie H-Ionen als OH-Ionen befinden, als der geringen Ionenspaltung des Wassers bei der Arbeitstemperatur entsprechen. In allen den Fällen, wo eine der beiden Komponenten des entstehenden „Neutralsalzes" schwach ist, ist die Reaktion der Lösung beim Vorhandensein äquivalenter Mengen Säure und Basis sauer bezw. alkalisch, und dieser Äquivalenzpunkt wird je nach der Natur des Indicators angezeigt werden oder nicht. Über eine Tabelle, welche die Indicatoren enthält, welche bei verschiedenen H·-Konzentrationen Farbenumschlag erfahren, vgl. man S. 92 und Salm (Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 471; 1906).

Die Zahl der vorgeschlagenen Indicatoren ist außerordentlich groß. Die Mehrzahl derselben ist freilich wohl außer von ihren Erfindern nur wenig angewendet worden; viele derselben sind überhaupt gar nicht für genaueres Arbeiten brauchbar und die allermeisten sind jedenfalls überflüssig, da sie vor den drei gebräuchlichsten gar keine Vorzüge haben. Wir verweisen deshalb auf die Aufzählungen in den Monographien über Indicatoren von Fr. Glaser (Wiesbaden 1901) und A. Thiel (Stuttgart 1911), sowie N. Bjerrum (ebenda 1914). In allgemeinem Gebrauch geblieben sind nur drei Indicatoren, welche für alle Fälle ausreichen: Methylorange, Phenolphthalein und Lackmus. Eigentlich ist auch der Lackmus, obwohl der älteste und früher so gut wie allgemein gebrauchte Indicator, noch entbehrlich und tatsächlich in vielen Laboratorien nur in Form von Lackmuspapier im Gebrauche; aber da nicht alle Augen ebenso empfindlich für den Umschlag bei Methylorange wie bei Lackmus sind, so hat schon aus diesem Grunde, abgesehen von der Macht der Gewohnheit, der Lackmus noch immer große Verbreitung.

Man teilt die Indicatoren gewöhnlich (auch nach Glaser) in drei Klassen ein: 1. solche, die wenig oder fast gar nicht empfindlich gegen schwache Säuren wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure sind, 2. solche von mittlerer Empfindlichkeit und 3. solche, welche gegen die schwächsten Säuren fast ebenso empfindlich wie gegen die stärksten sind. Die Indicatoren der ersten Klasse haben ausgeprägt saure Eigenschaften; sie bilden mit allen, auch mit schwachen Basen Salze, die eine bestimmte Färbung haben, und die nur durch stärkere Säuren zersetzt werden unter Bildung einer anderen Farbe. Sie sind daher gegen Alkalien und starke Säuren empfindlich, gegen schwache Säuren unempfindlich. Hauptrepräsentant: Methylorange, ferner einige andere Azofarbstoffe, wie Tropäolin 00, Kongorot, Benzopurpurin; dann Lackmoid, Cochenille und besonders alkaliempfindlich das Jodeosin und das Methylrot von Rupp und Loose (Ber. 41, 3905; 1908).

Die dritte Klasse hat sehr schwach sauren, meist nur phenolartigen Charakter; daher werden schon durch die schwächsten Säuren

ihre Salze zersetzt. Diese Indicatoren sind sehr empfindlich gegen Säuren, selbst Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, aber weniger empfindlich gegen Basen. Der wichtigste Indicator dieser Klasse ist das Phenolphthalein, daneben Curcuma, Rosolsäure usw.

Die zweite Klasse bildet den Übergang zwischen beiden; sie ist gegen schwache Säuren schon etwas empfindlich, aber weniger als die dritte, und zeigt gerade deshalb bei den Titrierungen oft allmähliche Übergänge oder solche, die nicht mit der Bildung bestimmter Verbindungen zusammenfallen. Wenn man die bei einer Titration frei werdenden schwachen Säuren wie CO_2 und H_2S durch Kochen entfernen kann, so wirkt diese Klasse wie. die erste. Hauptrepräsentant dieser Klasse ist Lackmus, daneben Phenacetolin, Alizarin, Hämatoxylin, Paranitrophenol usw.

Da nun als Normalflüssigkeiten durchgängig starke Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure; Oxalsäure wird in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet) und starke Basen gebraucht werden, so ergeben sich folgende Schlüsse über die Verwendung der Indicatoren für die einzelnen Fälle.

Die starken Mineralsäuren lassen sich mit allen Indicatoren scharf titrieren, jedoch ohne weiteres und in der Kälte nur mit denen der ersten Klasse, während bei der dritten und auch schon der zweiten Klasse die Normallaugen kohlensäurefrei sein müssen, oder aber die Titrierung im Kochen ausgeführt werden muß.

Die mittelstarken organischen Säuren (Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure usw.) können nicht mit den Indicatoren der ersten, wohl aber mit denen der zweiten Klasse titriert werden, besser aber mit denen der dritten Klasse, unter denselben Bedingungen für die Normallaugen wie oben.

Die mittelstarken, mehrwertigen Mineralsäuren (Phosphorsäure, schweflige Säure) lassen sich gar nicht mit den Indicatoren der zweiten Klasse titrieren, wohl aber mit denen der ersten und der dritten Klasse, welche dabei verschiedene Sättigungszustände zeigen, wie wir unten sehen werden.

Die schwachen Säuren, organische und anorganische, lassen sich, wenn überhaupt, nur mit Indicatoren der dritten Gruppe titrieren.

Die starken Basen (Kalium- und Natriumhydroxyd, Barythydrat, Calciumhydroxyd) lassen sich mittels allen Indicatoren scharf titrieren.

Die mittelstarken Basen (Ammoniak, Aminbasen) lassen sich scharf nur mit den Indicatoren der ersten Gruppe und einigen wenigen der zweiten, gar nicht mit denen der dritten titrieren.

Die schwachen Basen (Anilin, Pyridin) lassen sich selbst mit den Indicatoren der ersten Klasse nicht ganz scharf, mit denjenigen der übrigen Klassen gar nicht titrieren.

Jul. Wagner (Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 138; 1901) verwirft die obige Einteilung zugunsten einer anderen in: A. Indicatoren mit einwertigem, charakteristischem Ion (1. Anion, 2. Kation) und B. solche

mit mehrwertigem Ion (1. positivem und negativem Ion = amphotere Elektrolyte, 2. ein- und zweiwertiges Anion oder Kation). Bei A tritt keine Zwischenfarbe auf, wohl aber bei B. Die meisten Indicatoren gehören in die Gruppe A 1, nur wenige in A 2 und B 2. Das Methylorange gehört zu Klasse B 1. Diese Einteilung wird bisher in der Praxis nicht gebraucht.

Schoorl (Chem. Weekblad **1906**, 719; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 300, 502) teilt die Indicatoren in säureempfindliche, alkaliempfindliche und neutrale Indicatoren ein. Zu den säureempfindlichen Indicatoren, welche ihre Zwischenfarbe in einer wässerigen Lösung zeigen, die freie Hydroxylgruppen enthält, gehören: Phenolphthalein, Tropäolin 000, Curcumin. Zu den alkaliempfindlichen Indicatoren, welche in einer wässerigen Lösung, die freie Wasserstoffionen enthält, umschlagen, sind Methylorange, para-Nitrophenol, Lackmoid und Kongo zu zählen. Zu den neutralen Indicatoren, deren Zwischenfarbe in neutralen, wässerigen Lösungen auftritt (in denen die freien Hydroxylionen gleich den freien Wasserstoffionen sind) sind Rosolsäure und Lackmus zu rechnen.

Als Titrationsregeln sind zu beachten, daß die Kombination: schwache Säure — schwache Base zu vermeiden ist. Schwache Säuren sind mit starken Basen und säureempfindlichem Indicator zu titrieren.

Im allgemeinen muß darauf hingewiesen werden, daß bei Titrationen gleicher Substanzen mit denselben Normalflüssigkeiten, aber unter Anwendung verschiedener Indicatoren nicht identische Resultate erhalten werden, weil die Farbenübergänge auch bei Verwendung von Indicatoren für starke Säuren und Basen den „Neutralisationspunkt" nicht identisch anzeigen (s. S. 88). Es sind eben in einem Falle mehr H- oder aber OH-Ionen erforderlich als im anderen, um die eine Farbe in die andere umzuändern. So wird also z. B. eine Salzsäure, die, auf reine Soda mit Methylorange (natürlich kalt) eingestellt, sich als genau $^1/_5$ normal zeigt, nicht mehr genau $^1/_5$ normal sein, wenn man die Titration mit Phenolphthalein, auch unter Fernhaltung aller Kohlensäure, mit anhaltendem Kochen und allen übrigen Kautelen vornimmt. Man sollte daher soweit wie immer möglich die Normalflüssigkeiten mit demselben Indicator und gleicher Konzentration des Indicators einstellen, mit dem sie später in der Praxis gebraucht werden sollen. Gesetzt auch, es stellte sich heraus, daß z. B. der eigentliche Neutralisationspunkt mit Phenolphthalein, bei Anwendung aller Kautelen, richtiger als mit Methylorange erreicht würde, so müßte man doch eine Normalsäure, die man später zum Titrieren in der Kälte, also mit Methylorange, verwenden will, unbedingt nur mit diesem, nicht mit Phenolphthalein, einstellen, und schon aus diesem Grunde muß man zur Einstellung eine Substanz (Soda) nehmen, die man mit Methylorange titrieren kann, während z. B. Kaliumtetroxalat sich nur mit Phenolphthalein titrieren läßt, also schon darum nicht als „Ursubstanz" in den Fällen verwendet werden sollte, wo man beim Gebrauche der Normalflüssigkeit mit Methylorange arbeiten will (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 199; 1904).

Aus den Untersuchungen von Friedenthal (Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 113; 1904, Salessky, ebenda 204, Fels, ebenda 208, Salm, ebenda 341, ferner 12, 199; 1906, Salm und Friedenthal, ebenda 13, 125; 1907) berechnet Schoorl folgende hier etwas erweiterte Tabelle, in der sich die Wasserstoffionenkonzentrationen finden, bei denen bei Anwendung der verschiedenen Indicatoren die „Übergangsfarbe" oder „Zwischenfarbe" auftritt.

Indicator	Konzentration der H·-Ionen	Konzentration der OH'-Ionen	Verhältnis der Konzentration H· : OH'
Phenolphthalein	10^{-9}	10^{-5}	10^{-4}
Tropäolin 000	10^{-9}	10^{-5}	10^{-4}
Azolithmin	10^{-8}	10^{-6}	10^{-2}
Cyanin	10^{-8}	10^{-6}	10^{-2}
Curcumin	$10^{-7,5}$	$10^{-6,5}$	10^{-1}
Rosolsäure	10^{-7}	10^{-7}	1
Alizarin	10^{-7}	10^{-7}	1
Lackmus	10^{-7}	10^{-7}	1
p-Nitrophenol	10^{-6}	10^{-8}	10^{2}
Lackmoid	10^{-6}	10^{-8}	10^{2}
Methylrot	10^{-6}	10^{-8}	10^{2}
Kongo	10^{-4}	10^{-10}	10^{6}
Methylorange	10^{-4}	10^{-10}	10^{6}

Über die Empfindlichkeit der Indicatoren sind schon früher viele Versuche gemacht worden, von deren Wiedergabe wir absehen, da erstens die Angaben einander häufig widersprechen, und zweitens die Empfindlichkeit von verschiedenen anderweitigen Einflüssen wie Temperatur, Verdünnung, Gegenwart anderer Körper (Salze, Alkohol usw.), so sehr beeinflußt wird, daß man für jeden Spezialfall doch nicht viel Anhalt an solchen allgemeinen Angaben hat. Genauere Angaben finden sich bei Thiel (a. a. O.). Wir können uns nur mit folgendem begnügen.

Nur in ganz seltenen Fällen in der Alkalimetrie und Acidimetrie wird es angezeigt sein, mit schwächeren als mit $n/_{10}$-Flüssigkeiten zu titrieren, und zwar gerade deshalb, weil nur ganz wenige Indicatoren dann schon empfindlich genug sind, um für 1 bis 2 Tropfen der Normalflüssigkeit einen scharfen Umschlag zu zeigen (z. B. Jodeosin in ätherischer Lösung und Methylrot in $0{,}2^0/_0$iger alkoholischer Lösung für $n/_{100}$-Lösungen).

Bei $n/_{10}$-Flüssigkeiten findet man schon Unterschiede für die gewöhnlichen Indicatoren. Für die meisten Augen ist bei Abwesenheit aller schwachen Säuren (CO_2, H_2S) der Übergang bei Phenolphthalein oder auch gut gereinigtem Lackmus schon auf 1 Tropfen, bei Methylorange erst bei 2 Tropfen deutlich. Illusorisch wird aber dieser Unter-

schied dadurch, daß man in der Praxis die Anwesenheit kleinerer oder größerer Mengen von CO_2 selten vermeiden kann. und daß in der Hitze alle Indicatoren weniger empfindlich sind.

Bei Normallösungen von $n/_5$-Stärke und darüber ist die Empfindlichkeit der drei Hauptindicatoren genügend für einen Umschlag auf einen einzigen Tropfen; mit den übrigen Indicatoren befassen wir uns großenteils gerade deshalb nicht, weil ihre Empfindlichkeit geringer ist.

Küster und Grüters (Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 454; 1903) finden, daß die orange (bräunliche) Mittelfarbe bei Methylorange bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration erreicht wird, also die dafür erforderliche Säuremenge etwa dem Flüssigkeitsvolum proportional ist. Bei 50 ccm Wasser braucht man zum Umschlage 0,03 ccm, bei 100 ccm 0,06, bei 200 ccm 0,12 ccm $n/_{10}$-Salzsäure. Ebenso wird bei Gegenwart von Chloriden (also mehr Chlorionen) mehr Säure verbraucht.

Am schärfsten wird nach Küster und Grüter (l. c.) sowie Küster, Grüters und Geibel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 225; 1904) der Neutralisationspunkt durch Leitfähigkeitsmessung erkannt, was namentlich dann in Betracht kommt, wenn Niederschläge oder Färbungen die Anwendung von Farbenindicatoren unmöglich machen (s. hierzu S. 178 und Dutoit, Journ. de Chim. physique **8**, 12; 1910, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1638, sowie W. D. Treadwell **1920**, IV, 565).

Lösungen, die mit einem Indicator auf Hydroxylionen (Phenolphthalein) eingestellt sind, sind bei Benutzung eines Indicators auf Wasserstoffionen (Methylorange) nicht scharf richtig (s. oben die Tabelle von Schoorl und ferner S. 91).

Alkohol (auch Aceton) beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Indicatoren, und sollten daher größere Mengen desselben in den zu titrierenden Flüssigkeiten möglichst vermieden werden. Bei Phenolphthalein insbesondere treten dadurch große Unregelmäßigkeiten auf. Wenn ein Zusatz von Alkohol nicht zu vermeiden ist, so wird am besten ein blinder Versuch darüber gemacht, wieviel Säure bzw. Lauge eine mit ebensoviel Alkohol versetzte Menge von reinem Wasser braucht, ehe die Farbe umschlägt, und dies wird dann in Rechnung gezogen. Alkaloide müssen zuweilen in stark alkoholischer Lösung titriert werden, was am besten mit Lackmoid, Methylrot oder Hämatoxylin bzw. Jodeosin geht.

Neutralsalze, die an und für sich keine Farbenänderung des Indicators verursachen, beeinflussen im allgemeinen den Farbenumschlag beim Titrieren nur dann, wenn sie in großer Konzentration vorhanden sind, was ja meist leicht vermieden werden kann. Dies gilt in erster Linie von den Alkalichloriden oder Sulfaten, die sich beim Titrieren selbst bilden. Doch haben Lunge und Lohöfer (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1129; 1901) nachgewiesen, daß eine gewisse Menge NaCl geradezu nötig ist, um die Titrierung von Natriumsilicat, Natriumcarbonat und Schwefelnatrium mit Phenolphthalein genau zu machen; vgl. auch Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 145; 1897). Ein großer Überschuß von NaCl wirkt allerdings in der entgegengesetzten Richtung,

wenn nicht starke Verdünnung vorhanden ist. Über den Einfluß des „Salzfehlers" s. bei Michaelis und Rona (Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 251; 1908 und Biochem. Zeitschr. 23, 61; 1909), Sörensen (Biochem. Zeitschr. 24, 387; 1910, Chem. Zentralbl. 1910, I. 174) und Thiel, S. 30.

Durch Erwärmen ändern sich häufig die Farben auch ohne Zusatz von Säure oder Lauge. Erhitzt man z. B. eine mit Natronlauge und Methylorange gerade auf Orange neutralisierte Schwefelsäure, so ändert sich die Farbe in rein Gelb, geht aber beim Erkalten wieder in Orange über. In der Hitze wird also beim Titrieren von Säure mit Lauge bei Methylorange zu wenig gebraucht, beim Titrieren von Lauge mit Säure zu viel. Umgekehrt zeigt Phenolphthalein in der Hitze den Übergang aus Rot in Farblos zu früh. Bei Methylorange sind in der Hitze die Übergänge überhaupt unscharf, und dieser Indicator soll daher immer nur bei gewöhnlicher Temperatur oder wenig darüber verwendet werden; aber auch bei Phenolphthalein und Lackmus ist die Empfindlichkeit in der Hitze geringer, oder vielmehr es stellen sich etwas andere Endpunkte als in der Kälte ein, was bei diesen Indicatoren um so mehr berücksichtigt werden muß, als man bei ihrer Anwendung meist kochen muß, um die Kohlensäure auszutreiben. Für genauere Bestimmungen muß man demnach bei Lackmus und Phenolphthalein immer bei etwas vorwaltender Säure kochen, dann erkalten lassen und nun erst austitrieren.

Daß man beim Erhitzen auf die Angreifbarkeit des Glases Rücksicht nehmen und solches demnach möglichst vermeiden muß, ist schon erwähnt worden.

Bei stark gefärbten Flüssigkeiten, welche den Indicatorumschlag nicht erkennen lassen, bedient man sich entweder der Reagenspapiere (s. oben), oder man beobachtet den Umschlag mit dem Taschenspektroskop (s. a. Tingle, Chem. Zentralbl. 1919, II. 469 und Gautier, ebenda, S. 39 und IV, 1025). Man verwendet soviel vom Indicator, bis das charakteristische Absorptionsspektrum scharf erscheint, z. B. auf 60 bis 70 ccm Flüssigkeit 1 ccm Methylorangelösung (0,1%ige, wässerige Lösung).

Theorie der Indicatoren[1]).

Indicatoren im weitesten Sinne des Wortes sind Stoffe, die durch Veränderung der Farbe ihrer Lösungen eine chemische Veränderung des Lösungsmittels anzeigen; im engeren Sinne und in Praxis sind es vorwiegend solche Stoffe, die den wechselseitigen Übergang zwischen sauren und alkalischen, wässerigen Lösungen, also nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation die Anwesenheit von $H^{\cdot}$-Ionen oder von OH'-Ionen anzeigen. Dementsprechend sind die meisten Indicatoren entweder sehr schwache Säuren oder sehr schwache Basen, die erst nach Absättigung der zu bestimmenden stärkeren Säuren oder

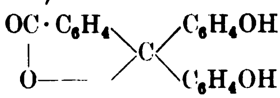
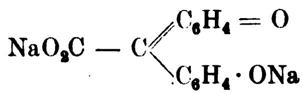
[1]) Die Ausführungen von S. 94 bis 96 sind in dankenswertester Weise von Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Hantzsch, Leipzig, verfaßt und zur Verfügung gestellt worden.

Basen ihrerseits in Salze übergehen und infolge dieser chemischen Veränderung auch ihre Farbe verändern; so bildet z. B. das sehr schwach saure, farblose Phenolphthalein rote Alkalisalze und das sehr schwach basische, gelbe Aminoazobenzol rote Salze mit starken Säuren, während amphotere Stoffe wie Methylorange (Dimethyl-Aminoazobenzolsulfonsäure) mit Alkalien gelbe und mit Säuren rote Salze erzeugen können. Als Ursache dieses Farbenwechsels hat man schon längst meist eine chemische Veränderung der Konstitution infolge der Salzbildung angenommen; so z. B. eine Umlagerung des den echten Benzolderivaten zugehörigen Phenolphthaleins in chinoide und deshalb farbige Salze — eine Anschauung, deren Richtigkeit, wie vorgreifend bemerkt werde, sich durchaus bewährt hat, die aber von zwei Seiten aus bestritten worden ist. — Erstens ist das Verhalten der Indicatoren von Vertretern der Dissoziationstheorie ausschließlich im Sinne dieser Theorie gedeutet und der Übergang eines nicht ionisierten Stoffes in die ionisierten Salze, also z. B. des nicht leitenden Phenolphthaleins in dessen Ionen als Ursache der Farbveränderung angesehen worden: das Phenolphthalein sollte durch Alkali ohne sonstige Veränderung rote Anionen, und das gelbe undissoziierte Aminoazobenzol durch Säuren auch ohne sonstige Veränderung rote Kationen bilden. Diese Ansicht ist jedoch nicht haltbar. Denn nach zahlreichen optischen Messungen von Hantzsch wird die Farbe bzw. Lichtabsorption bei Ausschluß chemischer Veränderungen durch den Vorgang der Ionisation praktisch, d. i. in einer durch die üblichen spektroskopischen Methoden nachweisbaren Weise nicht verändert, d. i. die nicht ionisierten Stoffe sind optisch (fast) identisch mit ihren Ionen. So sind auch die undissoziierten, festen Alkalisalze aus Phenolphthalein und die festen Säuresalze aus Aminoazobenzolen von derselben roten Farbe wie ihre Ionen — während das farblose Phenolphthalein und das gelbe Aminoazobenzol völlig anders und viel schwächer absorbieren, als die aus ihnen hervorgehenden Salze.

Zweitens sollen nach Wo. Ostwald „bei den Farbumschlägen der Indicatoren kolloidchemische Vorgänge eine wichtige, manchmal ausschlaggebende Rolle spielen". Aber reines Helianthin ist in seinen gelben und roten Lösungen optisch leer, also nicht von verschiedenem Dispersitätsgrade; ebenso existieren gewisse feste, krystallisierte Helianthine in gelben und roten „Chromoisomeren". Und ähnliches gilt auch für kompliziertere, dem Helianthin als Azofarbstoffe verwandte Indicatoren, so z. B. für die Kongofarbstoffsäure, die in einer roten und einer blauen Form existiert, obgleich hier bereits Kolloideigenschaften sekundär auftreten. Von den noch komplizierteren Azofarbstoffen ist nun allerdings das Kongorubin nach Wo. Ostwald ein typisches Kolloid auch bei allen Farbveränderungen (rot $\rightleftarrows$ blau); es wird unter Zunahme des Dispersitätsgrades aus seiner roten Form nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Neutralsalze und Basen bei genügender Konzentration blau. Allein auch bei diesen Phänomenen sind chemische Veränderungen teils nachgewiesen, teils nicht ausgeschlossen, Veränderungen, die sich, wie beim Helianthin, so auch beim Kongorubin unter konstitutiver Veränderung vollziehen werden, um so

mehr, da letzteres nicht nur eine Sulfonsäure und ein Anilinderivat, sondern auch ein Phenol ist und deshalb mit Basen und Säuren, aber auch, als amphoterer Elektrolyt, mit Neutralsalzen sich verbinden wird und außerdem wie die Kongosäure in zwei Chromoisomeren auftreten könnte. So bleibt auch hier die Annahme am wahrscheinlichsten, daß diese optischen Veränderungen primär durch konstitutive Veränderungen hervorgebracht werden und daß die von Wo. Ostwald ausschließlich untersuchten Veränderungen des Dispersitätsgrades nur sekundäre Begleitphänomene sind.

Jedenfalls bleibt die alte, rein chemische Theorie der Indicatoren für alle üblichen, auch chemisch gut untersuchten Repräsentanten bestehen: Indicatoren sind Stoffe, die in sauren, bzw. alkalischen Lösungen sich konstitutiv verändern, deren Salze also nur unter gleichzeitiger chemischer Umlagerung entstehen. So ist das farblose Phenolphthalein ein echtes Benzolderivat (Formel 1), sein rotes Alkalisalz dagegen von chinoider Konstitution (Formel 2).

1.  2. 

oder mit anderen Worten: das Phenolphthalein und verwandte Indicatoren gehören wegen ihrer „indirekten" Salzbildung zu den Pseudosäuren. So geben auch die gelben Aminoazobenzole (Formel 3) durch Addition von Salzsäure, gleichfalls unter Bildung eines chinoiden Komplexes die roten Salze (Formel 4).

3. $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 - NH_2$. 4. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N = C_6H_4 = NR_2Cl$.

Die etwas verwickelteren Vorgänge beim Helianthin sind am einfachsten (obgleich nicht ganz vollständig) folgendermaßen zu erklären: Die alkalischen, gelben Lösungen enthalten entweder die gelben Alkalisalze der „Dimethylanilin-azo-Benzolsulfonsäure", das Methylorange $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 - N = N - C_6H_4 \cdot SO_3Me$, oder (in fast neutraler Lösung) auch die analog konstituierte freie Sulfonsäure, die sicher in den alkalifreien, aber auch rein gelben Lösungen des Helianthins in Alkohol vorhanden ist und deren einfachster Repräsentant in der nicht methylierten, gelben Anilin-azo-Benzolsulfonsäure $H_2N \cdot C_6H_4 - N = N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ auch im festen Zustande existiert. In den roten, sauren Lösungen ist wahrscheinlich das der offenen Sulfonsäure isomere, chinoide innere Salz $(CH_3)_2\underline{N} = C_6H_4 = N - NH \cdot C_6H_4 \cdot \underline{SO_3}$ vorhanden, das in dem roten, freien Helianthin im festen Zustande besteht.

1. Methylorange.

Dieser Indicator ist die violette, krystallinische p-Dimethylanilinazobenzol-p-sulfonsäure oder auch deren gelbes, leicht in Wasser lösliches Natronsalz. Das letztere kommt zuweilen mit Dextrin vermischt im Handel vor; solche Produkte sind nicht ganz klar löslich und sollten

zurückgewiesen werden. Die violette, freie Säure kann nicht leicht verfälscht werden und ist vorzuziehen. Das Natronsalz kam einige Zeit lang als wirklicher Farbstoff unter dem Namen Poirriers Orange Nr. 3 im Handel vor, dann auch unter dem Namen Helianthin. Beide Namen sind, nachdem der vorliegende Körper gerade wegen seiner zu großen Empfindlichkeit und entsprechender Unechtheit als zum Textilfarbstoff unbrauchbar erkannt worden war, auf andere Farbstoffe übertragen worden und sollten schon aus diesem Grunde nicht mehr für den Indicator gebraucht werden. Für diesen ist von Lunge, der ihn zuerst für diesen Zweck einführte (Ber. **11**, 1944; 1878; ausführlicher in Chem. Ind. 4, 348; 1881 und im Handbuche der Sodaindustrie, 1879, I, 43), der Name „Methylorange" vorgeschlagen worden, der eine Hindeutung auf seine Zusammensetzung gibt und nicht das Schleppende des systematischen Namens hat [1]).

Das Methylorange ist wohl der am meisten angewendete Indicator und hat vielerorts die Lackmustinktur selbst ganz verdrängt. Freilich läßt er sich nicht überall anwenden, aber mit Hinzunahme von Phenolphthalein für gewisse Fälle erfüllt er in der Tat alle Erfordernisse eines Indicators für Alkalimetrie und Acidimetrie. Auch die Billigkeit spricht für Methylorange gegenüber Lackmus, da es ungefähr 75 mal billiger ist als die ihm entsprechende Menge von Lackmus.

Man löst von dem (reinen) Methylorange 0,2 g in 1 l heißem, destillierten Wasser auf, läßt erkalten, filtriert etwa ausgeschiedene Sulfosäure ab und verwendet zu jeder Titration nur so viel, daß bei alkalischen Lösungen eine eben merklich gelbe Färbung auftritt, wozu nur wenige Tropfen der obigen Lösung genügen werden. Sollte durch die Verdünnung bei der Titrierung selbst die Farbe gar zu schwach werden, so setzt man noch einen Tropfen des Indicators zu. Keinesfalls darf man von diesem gleich anfangs zu viel nehmen, da bei zu starker Färbung der Übergang unscharf wird.

Man mache es sich zur Regel, der zu titrierenden Lösung dieselbe Konzentration des Indicators zu geben, welche man bei der Einstellung der Normallösung verwendet hat (s. S. 91). Eine andere, unbedingt zu beachtende Regel ist: daß man nur mit kalten Lösungen arbeite. In heißen Flüssigkeiten sind die Übergänge nur ganz allmählich, und der Endpunkt ist nicht mit irgendwelcher Sicherheit zu erkennen. Bis 30° darf man im Notfalle gehen, aber besser ist es, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten [vgl. Lunge und Marmier, Zeitschr. f. angew.

---

[1]) Es ist durchaus unbegründet, wenn man, wie dies z. B. von Glaser a. a. O. geschieht, das Natriumsalz als „Methylorange", die freie Säure als „Helianthin" bezeichnet. Der letztere Name, der dem schon früher bekannten Poirrierschen Orange Nr. 3 als Handelsprodukt für die Färberei von einer Farbenfabrik gegeben wurde, bezog sich gerade immer auf das Natriumsalz. Lunge selbst hat den Indicator anfangs immer in Form der freien Säure angewendet, erst später zuweilen auch als Natriumsalz, und hat den Namen „Methylorange" immer für beide angewendet, da sie sich als Indicatoren absolut gleich verhalten, es müßte denn das Salz durch etwas Natriumcarbonat verunreinigt sein, was aber bei der minimalen Menge des Indicators, die man anwenden muß, kaum je merklich sein wird.

Chem. 10, 3; 1897[1])]. Auch größere Mengen von Alkohol in der Lösung wirken störend. Die Empfindlichkeit nimmt auch mit Verdünnung der Flüssigkeit ab.

Die etwas rötlichgelbe Farbe des Indicators wird durch alkalische Flüssigkeiten in ein reines Gelb verwandelt. Dies geschieht nicht nur durch freie Alkalien, sondern auch durch lösliche Carbonate, Bicarbonate, Sulfide, Silicate, Borate, arsenigsaure Salze, fettsaure Salze und überhaupt die Salze aller schwachen Säuren. Beim Zusatze einer starken Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) zu Lösungen von Alkalien oder deren Salzen mit schwachen Säuren tritt keine Farbenänderung des Indicators ein, trotz des Freiwerdens von CO_2, H_2S oder anderen schwachen Säuren, bis ganz kurz vor der Bildung des normalen Salzes der starken Säure, NaCl, Na_2SO_4 oder $NaNO_3$, abgesehen natürlich von der an der Einfallstelle der Säure auftretenden, beim Umrühren verschwindenden Färbung. Unmittelbar vor der Neutralisation geht die ganz schwach gelbliche Farbe in eine tiefere, bräunliche Nuance über, die man als Endpunkt der Reaktion nehmen soll. Beim Zusatz noch eines Tropfens der Normalsäure tritt dann plötzlich eine entschieden rote (nelkenrote) Färbung ein.

Küster (a. a. O.) hat darauf aufmerksam gemacht, daß freie Kohlensäure in reinem Wasser oder Lösungen von Neutralsalzen starker Säuren schon eine Rotfärbung des Methylorange verursachen. Da nun beim Titrieren von kohlensauren Salzen oder auch in den meisten anderen Fällen, wo man nicht mit absichtlichem Ausschluß aller Kohlensäure gearbeitet hat, die Flüssigkeit zuletzt mit CO_2 gesättigt sein wird, so dürfe man nicht bloß bis zu jener bräunlichen, früher als „Neutralfarbe" betrachteten Nuance gehen, sondern müsse so lange Säure zusetzen, bis ein wirkliches Rot auftritt. Um darüber sicher zu gehen, stelle man sich, ehe man darauf eingeübt ist, eine Vergleichslösung durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in reines Wasser, das mit zwei Tropfen des Indicators gefärbt ist, her.

Wenn man so verfahren will, so darf man selbstverständlich nicht übersehen, daß beim Titrieren von Säure mit Alkali der „Neutralisationspunkt" anders ausfallen wird als im umgekehrten Falle (endet man mit Alkali, so braucht man etwas weniger Säure für eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter $n/_5$-Alkali als beim Austitrieren mit Säure), und man wird also stets die Titrierung nach derselben Richtung wie bei der Titerstellung selbst beendigen müssen, also eventuell durch Rücktitrieren. Lunge findet es, in Übereinstimmung mit vielen Fachgenossen, nach langer Erfahrung am sichersten, in beiden Fällen auf die bräunliche Übergangsfarbe zu titrieren, aber stets zu prüfen, ob durch den nächsten Tropfen die Farbe in entschieden Rötlich bzw. Reingelb umschlägt und diesen Tropfen dann nicht mit einzurechnen. Am sichersten wird man gehen, wenn man nachher mit der anderen Titer-

[1]) Nach Glaser a. a. O. S. 51 leidet die Empfindlichkeit des Methylorange durch Titrieren in der Hitze an sich nicht, sondern nur in Gegenwart von Neutralsalzen. Da aber solche ja beim Titrieren immer entstehen, so bleibt das im Texte Gesagte bestehen.

flüssigkeit wieder auf die Übergangsfarbe zurückgeht und die hierzu verbrauchte Menge in Abrechnung bringt. Bei größerer Übung ist dies für die gewöhnlichen Tagesarbeiten gar nicht erforderlich.

Übrigens findet Lunge, daß zwar Kohlensäure in destilliertem Wasser das Methylorange rötlich färbt (immerhin lange nicht mit der Nuance einer Spur von Salzsäure u. dgl.), daß aber in einer Lösung von reinem Natriumchlorid von derselben Stärke, wie sie beim Titrieren zu entstehen pflegt, die Kohlensäure dieselbe bräunliche Nuance hervorruft, die als „Übergangsfarbe" bezeichnet wurde, und daß es also geradezu unrichtig wäre, auf Reinrot zu titrieren. Zweckmäßigerweise wird einer Übersättigung mit Kohlensäure durch starkes Schütteln während der Titration vorgebeugt. Nur bei sehr genauen Titrationen mit verdünnten, z. B. $n/_{10}$-Lösungen, empfiehlt es sich, durch kurzes Aufkochen die Kohlensäure zu entfernen.

Bei Anwendung von $n/_1$- oder $n/_2$-Säure genügt unter allen Umständen ein einziger Tropfen, um den Farbenübergang mit voller Sicherheit zu erkennen, und das auch bei künstlicher Beleuchtung. Bei $n/_5$-Säure kann ebenfalls selbst ein vorher damit nicht Vertrauter nach einigen Versuchen, jedenfalls bei Vergleichung mit der wie oben hergestellten Normalfarbe, auf einen einzigen Tropfen genau arbeiten, doch nur bei ziemlich gutem Tageslicht oder bei weißem künstlichen Licht (am besten ist Auerlicht, Acetylenlicht oder das Licht von elektrischen Metallfadenlampen). Auch sollte man stets nicht nur unter dem Gefäße, mit dem man arbeitet, sondern auf 30 bis 50 cm ringsherum eine weiße Unterlage haben, wie übrigens bei allen farbigen Indicatoren. An trüben Tagen oder bei gewöhnlichem Gaslicht (das zuviel gelbe Strahlen aussendet) wird man leicht um 1 bis 2 Tropfen unsicher sein. Bei $n/_{10}$-Säure ist die Unsicherheit natürlich noch entsprechend größer, doch hat die Anwendung einer so schwachen Normalsäure selbst für wissenschaftliche Arbeiten nur selten einen Zweck und kommt für Fabriklaboratorien gar nicht in Betracht.

Schucht (s. auch Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1520; 1905) gibt an, daß durch Titrieren von durch Methylorange gelb gefärbten Lösungen in blauen Bechergläsern eine bessere Erkennung der Übergangsfarbe ermöglicht werde. Luther (Chem. Ztg. 31, 1172; 1907) schlägt bei der Titration mit Methylorange einen Zusatz von indigoschwefelsaurem Natrium vor. Werden alkalische, carbonathaltige Laugen nach diesem Zusatze mit Säure titriert, so beobachtet man einen Umschlag von Gelb durch Grün und Farblos (grau) nach Violett. Man titriert auf Farblos (grau). Die Vorschläge von Schucht und Luther bieten keine wesentlichen Vorteile.

Es ist unleugbar, daß der Übergang von Blau auf Rot bei Lackmus und noch mehr derjenige von Rot auf Farblos oder umgekehrt bei Phenolphthalein für ungeübte Augen leichter zu erkennen ist, als derjenige von Gelb auf Bräunlichrot bei Methylorange. Aber bei $n/_1$- oder $n/_2$-Säure sind diese Vorzüge überhaupt nicht merklich, und selbst bei $n/_5$-Säure kommt man nach einiger Übung ebensoweit mit Methylorange wie mit den anderen Indicatoren. Da nun das Methylorange

den enormen Vorzug besitzt, daß man damit bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann und sogar muß, daß also eine Störung durch chemischen Angriff der Flüssigkeit auf das Glas außer Betracht fällt und die Bestimmung in einem kleinen Bruchteile der bei den anderen Indicatoren (wegen des anhaltenden, nach jedem Säurezusatz vorzunehmenden Kochens) erforderlichen Zeit ausgeführt wird, so wird man nicht anstehen, diesen Indicator in allen dafür passenden Fällen (s. u.) den übrigen vorzuziehen.

Übrigens ist auch bei den meisten übrigen Indicatoren der Umschlag in der Kälte empfindlicher als in der Hitze, und es ist deshalb um so weniger günstig, daß man bei ihnen wegen des Einflusses der Kohlensäure so häufig heiß titrieren muß, um so mehr, als dies dann durchaus nicht in Glasgefäßen geschehen sollte (S. 88).

Die Chloride und Sulfate von Schwermetallen, wie $FeSO_4$, $FeCl_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, die mit Lackmus sauer reagieren, zeigen sich gegenüber Methylorange neutral.

Nach dem Gesagten ist es klar, daß das Methylorange zur Titrierung von Basen, im besonderen des Gesamtalkalis, allen übrigen Indicatoren weit vorzuziehen ist. Es zeigt eben beim Zusatz von Mineralsäuren schon ein Minimum von Wasserstoffionen durch Auftreten der roten Farbe an. Es ist gleich anwendbar bei ätzendem Alkali, bei alkalischen Erden, bei Ammoniak, bei den Carbonaten und Bicarbonaten (bei Calciumcarbonat u. dgl. natürlich durch Zusatz von überschüssiger Säure und Rücktitrieren mit Natronlauge), bei Silicaten, Boraten, arsenigsauren Salzen und vor allem auch bei Sulfiden, da der Schwefelwasserstoff durchaus nicht störend wirkt [1]). Die Fettsäuren der Seife usw. sind ebenfalls ohne Wirkung, so daß man den Alkaligehalt der Seife in deren Lösung direkt damit titrieren kann.

Anilin, Toluidin, Chinolin, die gegen Lackmus und Phenolphthalein indifferent sind, verhalten sich gegen Methylorange als Basen und können mit diesem Indicator ziemlich gut titriert werden (Lunge, Dingl. Journ. **251**, 40; 1884; ferner Chem. Ind. **16**, 490; 1893). Genauer, in der Tat ebensogut wie bei Ammoniak, fallen die Resultate bei den organischen Aminbasen (Methyl- und Äthylamin) und bei Alkaloiden (in wässeriger Lösung) aus.

Aluminium-, Ferri-, Chromi- und Zinksalze sind gegen Methylorange neutral, so daß man dann in den Lösungen dieser Salze freie Mineralsäure, die etwa vorhanden ist, bestimmen kann, jedoch nur annähernd genau.

Besonders gut eignet es sich in der Wasseranalyse zur Bestimmung der Alkalinität, d. h. der Carbonate von Alkalien, Kalk und Magnesia.

Als Normalsäure kann man dabei zur Titrierung alkalischer Flüssigkeit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure anwenden, aber nicht Oxalsäure (s. u.).

[1]) Für Silicat und Sulfid ist dies von Lunge und Lohöfer scharf erwiesen worden (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1125; 1901).

Das Methylorange ist ferner der beste Indicator bei der Titrierung der starken Mineralsäuren: HCl, HNO_3 und H_2SO_4. Hier titriert man natürlich so lange, bis die rote Farbe der bräunlichen Mischfarbe Platz gemacht hat; als Normalflüssigkeit verwendet man Natron- oder Kalilauge, die man dabei gar nicht vor Anziehung von Kohlensäure zu schützen braucht, ja, wenn man will, geradezu eine Lösung von Natriumcarbonat (was aber doch eine kleine Einbuße an Empfindlichkeit verursacht). Natürlich kann man auch Barytlösung anwenden, doch hat dies hier gar keinen Zweck. Da der Übergang aus Rot in Bräunlich manchem Auge nicht ganz so deutlich, wie der umgekehrte ist, so wird man sich in zweifelhaften Fällen überzeugen, ob ein Tropfen Normalsäure das Rot zurückbringt.

Thioschwefelsäure verhält sich wie oben genannte starke Mineralsäuren.

Nicht anwendbar ist Methylorange als Indicator zur Titrierung schwacher Säuren (Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, arsenige Säure, Borsäure, Blausäure) und der organischen Säuren, sowohl der starken (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure), wie der schwachen (Essigsäure usw.). Hier findet der Übergang nur allmählich und vor vollständiger Neutralisation statt.

In manchen Fällen, z. B. bei Oxalsäure und Citronensäure, läßt sich nach Bruhns (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 575; 1906 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 95, 194; 1916) die Titration mit Methylorange auf Umweg durchführen. Bei Oxalsäure wird der Lösung ein neutrales Calcium- oder Bariumsalz einer starken Säure zugesetzt. Es fällt Calciumoxalat aus und starke Mineralsäure wird gebildet. Citronensäure läßt sich in analoger Weise nach Zusatz neutraler Bleinitratlösung mit Methylorange titrieren.

Eigentümlich verhalten sich einige mittelstarke Mineralsäuren. Bei der schwefligen Säure tritt der Farbenumschlag des Methylorange ein, wenn die Reaktion $SO_2 + NaOH = NaHSO_3$ geradeauf beendigt ist, also bei Entstehung des primären Natriumsulfits (Lunge, Dingl. pol. Journ. 250, 530; 1883; Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 563; 1890). Demnach zeigt 1 ccm $n/_1$-Natronlauge nicht ein, sondern zwei Äquivalente (d. h. ein Molekül) $SO_2 = 0{,}06406$ g an. Man kann umgekehrt normales Natriumsulfit mit Salzsäure nach der Gleichung: $Na_2SO_3 + HCl = NaHSO_3 + NaCl$ damit titrieren. Bei Phenolphthalein geschieht der Übergang bei der Reaktion: $SO_2 + 2\,NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$; hier zeigt also 1 ccm $n/_1$-Natron 0,03203 g SO_2 an. Der Übergang ist jedoch nicht sehr scharf. Lackmus gibt zwischen beide Reaktionen fallende Resultate und ist hier gar nicht zu brauchen (vgl. Lunge, a. a. O.; ferner Thomson, Chem. News 47, 123 und 184; 1883; Blarez, Compt. rend. 103, 69; 1886).

Nach Zusatz von reinem Wasserstoffsuperoxyd (Kedesdy, Chem. Ztg. 38, 601; 1914; Sander, ebenda, 1057) oder Quecksilberchlorid in der Kälte (Boßhard und Grob, Chem. Ztg. 37, 465; 1913; Sander, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 9; 1915) wird aus Natriumbisulfit

nach $2NaHSO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ bzw. $2NaHSO_3 + HgCl_2 = Hg(SO_3Na)_2 + 2HCl$ neuerdings Säure freigemacht, welche durch Titration mit Lauge und Methylorange genau bestimmt wird. Beide Verfahren ermöglichen die Bestimmung von saurem Sulfit neben freier schwefliger Säure bzw. von freier schwefliger Säure neben Schwefelsäure und anderen Säuren. Die Überführung von freiem SO_2 in $NaHSO_3$ mittels Lauge und von Na_2SO_3 in $NaHSO_3$ mit Säure ist auch bei Titration im geschlossenen Kolben (vgl. S. 112) nicht sonderlich scharf (s. o.). Die Jodmethode (s. S. 160) ist aus diesem Grunde die genauere.

Die Berechnung der Analysenergebnisse erhellt aus nebenstehender Tabelle.

Zu beachten ist, daß die Thiosulfate gegen Methylorange neutral sind, also $Na_2S_2O_3$ damit nicht reagiert.

Die dreibasischen Säuren: Phosphorsäure und Arsensäure geben mit Methylorange den Farbenumschlag, wenn ein Wasserstoffatom gesättigt und die Verbindung NaH_2PO_4 usw. gebildet ist; sie verhalten sich also hier als einbasische Säuren, während sie gegenüber Phenolphthalein zweibasisch sind, d. h. der Farbenumschlag bei der Bildung von Na_2HPO_4 eintritt und Lackmus auch hier ganz zweifelhafte Resultate gibt. Man kann also Phosphorsäure und Arsensäure, genau wie schweflige Säure, gleich gut mit Methylorange wie mit Phenolphthalein titrieren, muß aber bei ersterem Indicator dem Normalalkali den doppelten Sättigungswert gegenüber dem letzteren geben.

Besonders zu beachten ist das Verhalten der salpetrigen Säure gegenüber Methylorange. Dieser Farbstoff wird von freier salpetriger Säure zerstört, aber nicht plötzlich, sondern allmählich. Kleine Mengen davon, wie sie z. B. in der Kammerschwefelsäure und in sonstigen Schwefelsäuren des Handels vorkommen, wirken kaum störend bei der Titrierung mit Methylorange. Anders ist es bei Titrierung von nitroser Schwefelsäure und von gewöhnlicher, niedrige Stickstoffoxyde enthaltender Salpetersäure; hier verschwindet die Farbe des Indicators während der Operation. Man kann sich aber sehr gut auf zweierlei Art helfen. Entweder erneuert man den Indicator während der Titration oder setzt ihn überhaupt erst kurz vor der Neutralisation zu, oder aber man übersättigt mit Normalnatron, setzt erst dann den Indicator zu und titriert mit Normalsäure zurück. Im übrigen verhält sich salpetrige Säure gegenüber Methylorange wie die starken Mineralsäuren, d. h. $NaNO_2$ reagiert damit neutral und 1 Mol. HNO_2 wird durch 1 Mol. NaOH gerade gesättigt (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 509; 1903).

Die Tonerde als amphoterer Elektrolyt steht in der Mitte zwischen Säuren und Basen. Gegenüber Methylorange verhält sich Aluminiumsulfat neutral, Tonerde selbst (im Status nascendi) aber als Base. Wenn man also Natriumaluminat (für sich oder als Bestandteil einer unreinen Soda) titriert, so wird der Farbenumschlag bei Methylorange erst eintreten, wenn alles Natron und alle Tonerde in normale Sulfate umgewandelt sind. Jedoch reagiert das in der Flüssigkeit schwebende oder kolloidal gelöste Tonerdehydrat in der Kälte nur langsam und

Bestimmung von:	Jod-Methode SO$_2$	H$_2$SO$_4$	Na$_2$SO$_3$	NaHSO$_3$	
SO$_2$ H$_2$SO$_4$	a × 0,003203 g	(b—2a) × 0,004904 g	—	—	Gesamt-Jodverbrauch a ccm n/$_{10}$-Jod; Neutralisation des HJ mit n/$_{10}$-NaOH oder nach der Jodatmethode mit n/$_{10}$-Na$_2$S$_2$O$_3$. Verbrauch b ccm.
SO$_2$ NaHSO$_3$	(2b—3a) × 0,01281 g	—	—	(2a—b) × 0,01041 g	
NaHSO$_3$ Na$_2$SO$_3$	—	—	(3/2a—b) × 0,01261 g	(b—a) × 0,01041 g	

Bestimmung von:	Quecksilberchlorid-Methode				
SO$_2$ H$_2$SO$_4$	b × 0,06406 g	(a—b) × 0,04904 g	—	—	Neutralisation mit a ccm n/$_1$-NaOH (Methylorange); nach Zusatz von HgCl$_2$ Verbrauch v. b ccm n/$_1$-NaOH.
SO$_2$ NaHSO$_3$	a × 0.06406 g	—	—	(b—a) × 0,1041 g	Neutralisation mit a ccm n/$_1$-NaOH (Methylorange); nach Zusatz von HgCl$_2$ Verbrauch v. b ccm n/$_1$-NaOH.
NaHSO$_3$ Na$_2$SO$_3$	—	—	a × 0,1261 g	(b—a) × 0,1041 g	Neutralisation mit n/$_1$-HCl (Methylorange) zu NaHSO$_3$, Verbrauch a ccm; nach Zusatz v. HgCl$_2$ Verbrauch b ccm n/$_1$-NaOH.

unvollständig, und man muß deshalb etwa bei 40° titrieren, wo dann der Farbenumschlag erfolgt, wenn das Al_2O_3 in $Al_2(SO_4)_3$ übergegangen ist (vgl. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 299; 1890 und Journ. Soc. Chem. Ind. 10, 314; 1891 gegenüber Bevan und Cross, l. c. S. 202, die die Neutralisation bei einem früheren Punkte behauptet hatten). Man kann demnach im Natriumaluminat durch Titrieren mit Normalsäure zuerst durch Phenolphthalein (das gegen Tonerde indifferent ist) das Na_2O und dann durch Methylorange die Tonerde bestimmen. Allerdings sind die Farbumschläge nicht scharf.

Methylorange kann demnach neben einem anderen Indicator, z. B. Phenolphthalein, gebraucht werden, um in einer und derselben Lösung verschiedene Bestandteile zu bestimmen. Ebenso kann man für technische Zwecke genau genug einen Gehalt an Natriumcarbonat in kaustischer Soda dadurch bestimmen, daß man zuerst mit Phenolphthalein auf Farblos, dann mit Methylorange auf Rot titriert; der erstere Indicator zeigt alles NaOH und die Hälfte des Na_2CO_3, das in $NaHCO_3$ übergeht, der zweite die andere Hälfte des Carbonats (vgl. Warder, Chem. News 43, 228; 1881, Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 41; 1897 und S. 111.) Filsinger und Elsner bestimmen in Seifenlösungen zuerst das mit Fettsäuren verbundene Natron mit Methylorange durch Normalsäure, dann in derselben Lösung, die jetzt gerade neutral ist, nach Zusatz von Kaliumchromat das Natriumchlorid durch Silbernitrat.

Ein Gemisch von Methylorange und Phenolphthaleinlösung wird durch saure sowie basische Körper rot gefärbt, behält aber in völlig neutralen Lösungen seine hellgelbe Färbung (Gawalowski, Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 397; 1883).

Die von Fischer und Philipp (Arch. Pharm. 23, 434; 1885), Wagner (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 561; 1903) und Rupp (Apoth.-Ztg. 28, 824; 1913) an Stelle des Methylorange empfohlene alkohollösliche Muttersubstanz desselben, das Dimethylamidoazobenzol, bietet nach Lunge (Ber. 18, 3290; 1885) und Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 196; 1887) nicht nur keinen Vorteil vor dem wasserlöslichen Methylorange, sondern ist sogar weniger empfindlich, wie eine Untersuchung von Lunge und Marmier (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 3; 1897) entschieden bestätigt hat. Dasselbe gilt von dem äthylierten Produkte („Äthylorange“), das von manchen dem Methylorange vorgezogen wird, aber eher weniger empfindlich als dieses ist.

2. Lackmus.

Der Lackmus besteht aus kleinen, blauen Würfeln, in denen der eigentliche Farbstoff, nämlich das blaue Kalisalz der roten Azolitminsäure, mit wechselnden Mengen von Calciumcarbonat, Gips u. dgl. vermengt, zuweilen auch noch mit Indigo verfälscht ist. Der Lackmus enthält meist 4 bis 5% wirklichen Farbstoff.

Nach Mohr-Classen (7. Aufl. S. 75) soll man die Lackmuswürfel zuerst drei- bis viermal mit 85%igem Weingeist auskochen, um einen fremden Farbstoff zu entfernen. Den ersten wässerigen Auszug soll

man dann auch wegwerfen, die übrigen tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzen, bis sie eine violette Färbung angenommen haben. Am empfindlichsten werde die Lackmuslösung, wenn man sie mit verdünnter. reiner Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch längeres Kochen austreibt und dann tropfenweise Barytwasser bis zur Violettfärbung zusetzt.

Nach Lüttke (ebendas. S. 97) soll man den wässerigen Auszug mit Salzsäure versetzen und von dieser wieder durch Dialyse befreien. Nach Stolba soll man den Farbstoff auf Leinwand übertragen, diese auswaschen und den Farbstoff wieder durch alkalisches Wasser abziehen und die Lösung mit Säure neutralisieren. Püschel (Österr. Chem.-Ztg. **13**, 185; 1910) behandelt wässerige Lackmuslösung mit 4%iger Schwefelsäure, wäscht nach Abfiltrieren mit kaltem Wasser, löst in heißem Wasser und neutralisiert mit Kalilauge. Nach Reinitzer (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 547; 1894) sollen nur gewisse Sorten des käuflichen Lackmus für analytische Zwecke brauchbar sein. Man solle diese mit Wasser ausziehen und die kochende Lösung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzen, bis nach 7 bis 8 Minuten dauerndem Sieden eine deutlich weinrote Färbung erreicht ist. Dann läßt man abkühlen und setzt das gleiche Volumen starken Alkohols hinzu.


Fig. 53. Indicatorfläschchen.

Unter dem Namen Azolitmin wird ein besonders reiner, in Wasser löslicher Lackmusfarbstoff in den Handel gebracht. Für Fabrikgebrauch ist er wohl zu teuer, um so mehr, als er kaum empfindlicher als gute Lackmustinktur ist. Immerhin sei auf das Verfahren von Förster (Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 428; 1889) und von Scheitz (Zeitschr. f. anal. Chem. **49**, 735; 1910) wenigstens hingewiesen.

Lackmosol ist ein nach den Angaben Hottingers (Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1207) aus käuflichem Lackmoid hergestellter empfindlicher Indicator, der für die Titration des Ammoniaks geeignet ist.

Bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen verdirbt die Lackmustinktur, jedenfalls durch die Entwicklung von anaeroben Mikroben. Man kann sie aber beliebig lange gut erhalten, wenn man Luftwechsel herstellt dadurch, daß man sie in nicht ganz gefüllten, nur durch eine lose Kappe oder durch einen Wattepfropf gegen Staub geschützten Flaschen aufbewahrt. Am bequemsten ist es, die Flasche mit einem lose aufgesetzten Korke zu verschließen, in dem eine kleine Pipette zum Herausnehmen beliebiger Mengen der Lösung sitzt (Fig. 53). (Dieselbe Art der Aufbewahrung, doch mit gut schließendem Korken, ist auch für die anderen Indicatoren sehr empfehlenswert.)

Da der Aufbewahrung von Lackmustinktur bei Luftzutritt nichts entgegensteht, so sind Zusätze von Phenol u. dgl. unnötig.

Richtig hergestellte Lackmustinktur ist, unter Voraussetzung ihrer Neutralität, ein gutes Reagens sowohl für Basen, welche die violette Farbe ins Blaue umändern, als auch für starke Säuren, welche eine rein rote (gelbrote) Farbe geben. Wenn es sich um völlig kohlensäurefreie Flüssigkeiten handelt, so kann man sowohl freie Alkalien mittels Säuren wie auch freie starke Säuren mittels Alkalien (Kali, Natron oder Ammoniak) mit größter Genauigkeit titrieren. Reinitzer (a. a. O.) hat gezeigt, daß die größte Empfindlichkeit auch bei Lackmus (wie früher schon von Methylorange bekannt) erreicht wird, wenn man in der Kälte titriert — eine allerdings gerade bei diesem Indicator mit der völligen Abwesenheit von Kohlensäure schwer vereinbare Bedingung. Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 733; 1894) hat gezeigt, daß die Behauptung Reinitzers, Lackmus habe bei richtiger Anwendung die achtfache Empfindlichkeit von Methylorange, stark übertrieben und daß im allerbesten Falle die Empfindlichkeit doppelt so groß wie bei Methylorange ist, dieser Vorteil aber bei $n/_1$-Flüssigkeiten gar nicht bemerkbar ist und auch bei schwächeren Normallösungen ($^1/_5$) unter den praktisch vorhandenen Bedingungen nur ganz ausnahmsweise zur Geltung kommen kann.

Außer den drei Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure gibt auch Oxalsäure eine ebenso scharfe Endreaktion wie Lackmus. In allen Fällen ist es angezeigt, nicht auf Violett, sondern auf deutlich Blau zu titrieren; der Übergang von Rot auf Violett ist nicht genau, dagegen der von Violett auf Blau auf einen Tropfen zu bestimmen.

Ganz anders verhält sich der Lackmusfarbstoff gegenüber den schwachen Säuren. Die Kohlensäure bringt damit eine „zwiebelrote" Nuance hervor, welche den Übergang vom Blau des Alkalis zum Reinrot eines Überschusses von starker Säure ganz unscharf macht. Das direkte Titrieren von alkalischen Carbonaten kann deshalb bei Lackmus überhaupt gar nicht in der Kälte stattfinden; man muß vielmehr anhaltend kochen, sowie die Flüssigkeit sich zuerst gerötet hat; wird sie dann, wie das die Regel ist, wieder blau, so muß man mehr Säure zusetzen und wieder kochen und dies fortsetzen, bis die Färbung bleibend und rein rot wird. Dies macht die Operation sehr lästig. Man muß die ganze Titrierung im Kochen vornehmen, kann aber aus verschiedenen, leicht verständlichen Gründen nicht gut die Bürette über der kochenden Flüssigkeit selbst aufhängen (höchstens Spezialbüretten, S. 86); man braucht lange Zeit, da man immer wieder nach jedem Zusatze von Normalsäure kochen muß und oft genug nach mehreren Minuten die blaue Farbe wiederkehrt, so daß man neue Säure zusetzen muß. Man vergesse aber nicht, daß jedes Glas an kochende, alkalische Flüssigkeiten selbst Alkali abgibt, selbst die sogenannten „Resistenzgläser" und das harte, böhmische Glas; will man sicher gehen, so muß man Porzellangefäße anwenden, darf aber nicht übersehen, daß bei dem anhaltenden Kochen in Schalen leicht unbemerkt kleine Verluste durch Verspritzen entstehen.

Endlich hat ja Reinitzer nachgewiesen, daß in heißen Flüssigkeiten die Empfindlichkeit des Farbenumschlages bei Lackmus weit geringer als in kalten ist. Derselbe hebt hervor, daß auch Kalk- und Barytwasser sowie der wässerige Lackmusauszug selbst genug Kohlensäure enthalten, um bei kalter Titrierung ganz ungenaue Ergebnisse zu veranlassen.

Aus diesen Gründen wird man sich, wenn man genau arbeiten will, bei der Titrierung von Carbonaten zu einem Umwege entschließen müssen. Man setzt gleich von Anfang an einen entschiedenen Überschuß der Normalsäure zu, kocht bis zum völligen Austreiben aller Kohlensäure und titriert dann mit Normalalkali zurück. Selbst so wird man nur dann scharfe Resultate erhalten, wenn das Normalalkali kohlensäurefrei ist und wenn man die Anziehung von Luftkohlensäure beim Erkalten und Rücktitrieren vermeidet. Reinitzer stellt die schwer erfüllbare Bedingung auf, daß man das Erkalten durch einen starken Wasserstrahl beschleunigen solle, was bei Porzellanschalen kaum möglich ist, und bei den meisten Glassorten sehr häufig zum Springen der Gefäße führen wird. Man wird wohl in den allermeisten Fällen die Flüssigkeit noch heiß zurücktitrieren, trotz einer gewissen Einbuße an Empfindlichkeit.

Da nun irgendwelche Abkürzung dieser lästigen Bedingungen sofort die größere Empfindlichkeit der Reaktion (die übrigens erst bei den ganz schwachen, in der Technik nur ganz ausnahmsweise in Anwendung kommenden Normallösungen merklich ist) wegfällt, und da unter allen Umständen die Notwendigkeit des Kochens einen großen Zeitverlust verursacht, so ist es nicht zu verwundern, wenn für die Titration von kohlensauren Salzen der früher allgemein angewendete Lackmus in sehr weitem Grade, vielerorts ganz und gar, durch Methylorange verdrängt worden ist. Seine Ersetzung durch Phenolphthalein hat hier gar keinen Zweck, da bei diesem ganz dieselben Übelstände auftreten.

Schwefelwasserstoff ist noch schlimmer als Kohlensäure; er zerstört den Lackmusfarbstoff. Man muß also, wenn Sulfide in Frage kommen, diese unbedingt mit überschüssiger Säure versetzen, anhaltend kochen und mit Alkali zurücktitrieren.

Borsäure, Phosphorsäure usw. geben eine unsichere Endreaktion, ebenso schweflige Säure (vgl. bei Methylorange S. 101), so daß die Salze dieser Säuren nicht mit Lackmus titrierbar sind; dagegen geben Silicate eine gute Endreaktion, da die sich ausscheidende Kieselsäure nicht auf den Lackmus einwirkt.

Die schwachen Basen (Anilin, Chinolin, manche Alkaloide) sind ganz ohne Einfluß auf Lackmus.

Bei künstlicher Beleuchtung ist der Farbenumschlag viel schwieriger als bei Tageslicht scharf zu erkennen. Der Vorschlag, bei monochromatischer Beleuchtung (Natriumflamme) zu titrieren, ist natürlich praktisch nicht durchführbar.

Als Endergebnis können wir folgendes hinstellen. Zur Titration von freien starken Säuren ist Lackmus sehr gut brauchbar; doch muß man, wenn es auf irgend größere Genauigkeit ankommt, mit kohlen-

säurefreien Laugen (Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser) und in der Kälte titrieren. Auf das Material des Gefäßes kommt es dann kaum an. Einen Vorzug vor Methylorange hat aber selbst in diesem Falle der Lackmus nur bei Anwendung von $n/_{10}$-Laugen, die man in der Praxis sehr selten anwendet, und nur dann, wenn die Vorsichtsmaßregeln in bezug auf das Fernhalten von Kohlensäure bei der ganzen Operation peinlich beobachtet werden. Das ist aber eben sehr schwierig; selbst Barytwasser kann noch genügend Bariumcarbonat in Auflösung enthalten, um die Endreaktion ungenau zu machen. Praktisch besteht daher die gerühmte größere Empfindlichkeit des Lackmus in keinem Falle bei technischen Untersuchungen.

Für Titrierung von schwefligsauren, borsauren, phosphorsauren Salzen ist Lackmus unbrauchbar.

Zum Titrieren von kohlensauren Salzen ist Lackmus brauchbar, aber durchaus nicht besonders zu empfehlen. Er ist hier nur anwendbar bei Austreibung der Kohlensäure durch anhaltendes Kochen, und auch so ist eine genaue Arbeit nur bei Einhaltung der oben gegebenen Vorschriften möglich, also vor allem nur durch Anwendung einer richtig bereiteten Lackmustinktur, durch Übersättigen mit Säure und Kochen, durch schnelle Abkühlung und Rücktitrieren in der Kälte und durch Vermeidung von Glasgefäßen. Da bei Methylorange alle diese Erschwerungen fortfallen und überdies die Operation durch das Fortfallen des Kochens in ungleich kürzerer Zeit ($^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$) beendigt wird, so steht beim Titrieren der Carbonate Lackmus dem Methylorange weit nach und ist auch in bezug auf die Empfindlichkeit für alle praktischen Fälle, außer für partiell farbenblinde Augen, nicht im Vorteile.

3. Phenolphthalein.

Das Phenolphthalein wurde von Luck (Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 322; 1877) als Indicator eingeführt und stellt ein krystallinisches, weißes Pulver vor vom Schmelzpunkt 250°, kaum löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol. Es wird angewendet in einer Lösung von 1 g in 100 ccm 90 bis 95%igen Alkohols, von der man für jede Titrierung etwa zwei Tropfen braucht. Ein Überschuß ist hier nicht wie bei Methylorange von Schaden.

Zur Darstellung von reinem Phenolphthalein wird nach Mc Coy (Amer. Chem. Journ. **31**, 503; 1904) das käufliche Produkt mit 1,5 Vol. Methylalkohol behandelt, filtriert, mit Methylalkohol gewaschen, der leicht gefärbte Rückstand in heißem Methylalkohol gelöst, die Lösung stark konzentriert. Beim Erkalten und Impfen krystallisieren die rein weißen Krystalle des Phenolphthaleins.

Die farblose Lösung von Phenolphthalein wird durch Hydroxylionen, also durch die kleinste Spur eines fixen Alkalis schön rot, und dieser Übergang macht es zu einem der empfindlichsten Indicatoren, dessen Gebrauch leider gerade dadurch eine große Einschränkung erfährt, daß er zu empfindlich auch gegen die schwächsten Säuren, namentlich Kohlensäure, ist, welche die rote alkalische Lösung ebenso wie die

starken Säuren entfärben. Die Empfindlichkeit des Phenolphthaleins gegen Kohlensäure ist außerordentlich groß, so daß nicht nur der Kohlensäuregehalt der Titrierflüssigkeiten, sondern auch jener der Luft eine große Rolle spielt. Für das Arbeiten mit sehr verdünnten Laugen ist es durchaus erforderlich, mit der Lauge in die Säure zu titrieren (vgl. Bruhns, Zentralbl. f. Zuckerind. **28**, 694; 1920).

Der Übergang auf Rot in Farblos durch Säure ist nicht so empfindlich wie der umgekehrte, der auch bei künstlicher Beleuchtung sehr deutlich ist.

Ganz unanwendbar ist Phenolphthalein für Titration von Ammoniak oder überhaupt in Gegenwart von Ammoniaksalzen. Ebenso bei Gegenwart größerer Mengen von Alkohol (vgl. S. 93).

Das eigentliche Gebiet des Phenolphthaleins ist, abgesehen von der qualitativen Reaktion auf Alkalien und alkalische Erden, die Titration schwächerer Säuren, von der Chromsäure und Oxalsäure bis herab zur Essigsäure. Hier ist Methylorange ganz unbrauchbar und Lackmus nicht so empfindlich. Hierbei verwendet man am besten Barytlösung mit allen bei dieser erforderlichen Vorsichtsmaßregeln (s. u.). Will man Kali- oder Natronlauge verwenden, so müssen diese frei von Kohlensäure sein, da sonst diese die Reaktion ganz ungenau macht (Ammoniak ist natürlich ganz ausgeschlossen, s. o.). Man kann auch nicht immer, um dies zu vermeiden, in der Hitze titrieren; bei Essigsäure schon darum nicht, weil sich dann ein Teil derselben verflüchtigen würde; bei Citronensäure usw. entsteht nach Thompson in der Hitze ein gegen Phenolphthalein alkalisches, vollständig abgesättigtes Salz, so daß man unscharfe Resultate erhalten würde. Die fixen organischen Säuren kann man auch mit ein wenig Kohlensäure enthaltender Natronlauge titrieren, wenn man im Kochen arbeitet; am besten so, daß man einen kleinen Überschuß der Lauge zusetzt, anhaltend kocht, bis eine bleibende Rötung eingetreten ist, und dann mit Normalsäure zurücktitriert.

Diese Operation ist stets eine langwierige und es hat daher gar keinen Sinn, sie auszuführen, wo man anderweitig schneller zum Ziele kommen kann, also beim Titrieren von starken Mineralsäuren oder von Alkalien aller Art, was so bequem in der Kälte mit Methylorange erfolgt.

Bei Phosphaten und Arseniaten ist der Umschlagspunkt erreicht, wenn die Verbindungen Na_2HPO_4 und Na_2HAsO_4 gebildet sind; bei Sulfiten ist das Normalsalz, Na_2SO_3, gegen Phenolphthalein neutral.

Eine gerötete Phenolphthaleinlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper (Borsäure, arsenige Säure, doppeltchromsaures Kali, ja selbst arabisches Gummi) entfärbt.

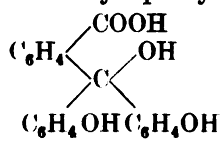
Borsäure kann man nur bei Gegenwart von Glycerin oder Mannit mit Phenolphthalein genau titrieren (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 561; 1896; **10**, 5; 1887; **15**, 733; 1902; Ber. **41**, 3469; 1908); Chromsäure recht gut, wobei der Umschlag bei der Bildung von K_2CrO_4 stattfindet.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß man auch starke Mineralsäuren mit Phenolphthalein titrieren kann; aber da auch hier natürlich die schwer erfüllbare Forderung der völligen Ausschließung von Kohlen-

säure aus der Normallauge und sogar aus der Luft während der Titrierung, oder aber der Titrierung bei anhaltendem Kochen gestellt werden muß, so steht dieser Indicator schon für diesen Zweck erheblich hinter dem Methylorange zurück.

Wo es sich darum handelt, ätzende fixe Alkalien und alkalische Erden zu bestimmen, ist Phenolphthalein unbedingt der beste und empfindlichste Indicator, wenn NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ für sich allein, ohne Carbonat, in Lösung vorhanden sind, was freilich bei den Alkalien kaum je in der Praxis auftreten wird. Bei Verwendung von konzentrierten Alkalilösungen tritt der Farbenumschlag in Rot nicht ein (s. u.). Man muß daher konzentrierte Alkalilösungen, wenn Phenolphthalein als Indicator angewendet werden soll, vor der Titration mit Wasser weitgehend verdünnen.

Die Erklärung der Erscheinung des Farbloswerdens von Phenolphthalein durch großen Überschuß an Alkali, die schon vom Entdecker des Phenolphthaleins, A. v. Baeyer (Lieb. Ann. **202**, 73; 1880) beobachtet wurde, ist von den Anhängern der Dissoziationstheorie mit einer Zurückdrängung der Dissoziation des Phenolphthaleinsalzes gegeben worden (s. Herzig und Meyer, Ber. **28**, 3259; 1895), während nach Baeyer (l. c.), Green (Zeitschr. f. Farb- und Textilchem. **1**, 413; 1902), Perkin (Proc. Chem. Soc. **20**, 50; 1904) und Mc Coy (Amer. Chem. J. **31**, 503; 1904), Liebert (Chem. Zentralbl. **1916, I**, 582) sich die Alkalisalze der farblosen Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure



bilden.

Beim Verdünnen der entfärbten Lösungen mit Wasser tritt wieder die Rotfärbung auf. Indes ist dieser Vorgang langsam verlaufend und kommt durch die Umlagerung des farblosen Salzes des Carbinolderivats in das rote Salz der chinoiden Form zustande.

Bei Gegenwart von Carbonaten der Alkalien muß in der unten anzugebenden Weise auf die Bildung von Bicarbonaten Rücksicht genommen werden. Bei den alkalischen Erden, deren Carbonate in Wasser fast unlöslich sind, verhält es sich anders. Hier gelingt es nach Cl. Winkler (bestätigt durch Küster und durch Lunge, s. u.), bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure den Punkt zu treffen, wo gerade aller Ätzkalk oder Ätzbaryt gesättigt ist; die kleine Menge CO_2, welche durch den nächsten Tropfen Normalsäure aus dem kohlensauren Salze frei wird, entfärbt das Phenolphthalein und zeigt das Ende der Reaktion an. Man kann dies auch für die Bestimmung von kohlensauren neben kaustischen Alkalien benutzen, indem man der betreffenden Lösung einen Überschuß von Bariumchlorid zusetzt und dadurch alle Kohlensäure an Baryt bindet. Dies ist sogar die genaueste Methode für diesen Zweck, doch muß man die Salzsäure in das Gemisch langsam eintropfen und fortwährend gut umrühren oder schütteln (s. hierzu Le

Blanc, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 181; 1906 und 53, 344; 1907; Sörensen und Andersen, Zeitschr. f. anal. Chem. 47, 279; 1908).

Für Titration kohlensaurer Alkalien muß man zwischen der Arbeit in der Hitze und in der Kälte unterscheiden. In der Hitze, d. h. bei Austreibung der Kohlensäure, wirkt Phenolphthalein ganz wie Lackmus. Man kann also selbstverständlich kohlensaure Alkalien damit bestimmen, aber das Kochen muß dabei noch länger als bei Lackmus dauern. Freilich ist der Farbenumschlag viel schöner als bei Methylorange, und der Theorie nach ist auch die Empfindlichkeit größer; aber die Notwendigkeit des langen Kochens macht bei Anwendung von Glasgefäßen durch deren unvermeidlichen Angriff den Vorteil in bezug auf Empfindlichkeit ganz illusorisch und die Operation beansprucht das Vielfache der Zeit wie bei Methylorange. Es hat also keinen Zweck, Phenolphthalein in diesem Falle zu verwenden.

In der Kälte verhält sich das Phenolphthalein gegen kohlensaure Alkalien folgendermaßen: Solange die durch die Reaktion $Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$ entstehende Kohlensäure noch genügend Soda vorfindet, um damit Bicarbonat zu bilden, aber immer noch etwas Soda im Überschuß vorhanden ist, bleibt die rote Farbe bestehen. Wenn aber alles in $NaHCO_3$ übergegangen ist und nun noch freie Kohlensäure auftritt, so verschwindet die Farbe, da freie CO_2 eben diese Farbe zerstört. Warder (Amer. Chem. Journ. 3, 55; 1881) benutzt dieses Verhalten zur Bestimmung des Alkaligehaltes in normalen Carbonaten, wobei jedes Äquivalent der Normalsäure natürlich zwei Äquivalente Alkali anzeigt ($Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$), und man verwendet diese Reaktion noch heute namentlich zur Bestimmung von Natriumcarbonat neben Ätznatron in der Art, daß man zunächst mit Phenolphthalein auf Farblos titriert, wobei alles NaOH und die Hälfte des Na_2CO_3 gesättigt werden und dann entweder kochend weiter titriert oder bequemer (vgl. S. 104) Methylorange zusetzt und kalt austitriert. Das Resultat der zweiten Titration, mit 2 multipliziert, gibt das ursprünglich vorhandene Na_2CO_3; das NaOH folgt aus der Differenz zwischen der Gesamt- und der verdoppelten zweiten Titrierung.

Diese Bestimmung sollte nach Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 141; 1897) nicht ganz genau sein, wofür er eine Erklärung durch die elektrolytische Dissoziationstheorie gibt. Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 41; 1897) zeigte, daß die Methode für Bestimmung von sehr wenig Carbonat neben viel NaOH, z. B. in kaustischer Soda, genügend genau ist (vgl. S. 104), aber nicht bei viel Carbonat mit wenig NaOH. Dieser Gegenstand ist später von Lunge und Lohöfer genauer untersucht worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 1125; 1901). Es stellte sich heraus, daß, wie schon Küster gefunden hatte, die Titration durch Zusatz von Natriumchlorid dem richtigen Werte näherkommt, indem die Einführung gleichartiger Ionen die Ionenspaltung des Carbonats zurückdrängt. Bei nicht zu großer Konzentration erhielt man nach Warders Verfahren bis auf 0,1 ccm genaue Resultate, wenn das Verhältnis von NaCl zu Na_2CO_3 mindestens 3,5 Mol. des ersteren

für 1 Mol. des letzteren betrug. Dies bleibt auch bei steigender Menge des Kochsalzes; aber von 20 Mol. NaCl auf 1 Mol. Na_2CO_3 verbraucht man sogar umgekehrt etwas zu wenig Salzsäure, was ebenfalls mit der Theorie stimmt. Hieraus erklärt sich nun, warum bei der Titration von kaustischer Soda, also viel NaOH auf wenig Na_2CO_3, letzteres nach Warder genau bestimmt werden kann, da ja nämlich in diesem Falle aus dem NaOH eine genügende Menge NaCl entsteht, ehe die Reaktion der HCl auf Na_2CO_3 anfängt.

Lunge hat gefunden, daß man zur Erzielung genauer Resultate nicht nur die eben erwähnte Bedingung (Überschuß von NaCl) einhalten, sondern auch in möglichst konzentrierter Lösung und bei niedriger Temperatur (wenig über 0°) arbeiten muß, was alles die Ionenspaltung des Carbonats zurückdrängt. Selbstverständlich muß man auch recht schnell arbeiten, um Abdunstung oder Anziehung von CO_2 zu vermeiden.

Die Bestimmung von Natriumcarbonat neben Natriumbicarbonat mit Hilfe von Phenolphthalein erfolgt auf dieselbe Weise. Man titriert zunächst in der Kälte bis zur Entfärbung, welche dann eintritt, wenn die Hälfte des vorhandenen Carbonates in Bicarbonat verwandelt ist. Alsdann titriert man die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit bis zur zweiten bleibenden Entfärbung. Die für die erste Entfärbung nötigen Kubikzentimeter Säure, mit 2 multipliziert, geben den Gehalt an einfachkohlensaurem Salz, und die Anzahl dieser Kubikzentimeter, abgezogen von der ganzen Summe verbrauchter Kubikzentimeter, geben als Differenz die dem Bicarbonat entsprechenden Kubikzentimeter (vgl. auch Kippenberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 495; 1894). Noch einfacher wird die erste Titration in der Kälte mit Phenolphthalein, die zweite nach Zusatz von Methylorange ebenfalls kalt ausgeführt.

Nach Tillmanns und Heublein (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 874; 1911) sollen Alkalicarbonate neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten mit Säure unter Verwendung von Phenolphthalein und Methylorange als Indicatoren genau titriert werden können, wenn man durch Vornahme der Phenolphthaleintitration im geschlossenen Kölbchen dafür sorgt, daß während der Titration keine Kohlensäure entweichen kann. (Man nimmt die Titration in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen langhalsigen Meßkolben vor, setzt nach jedem Zusatz von Titrierflüssigkeit den Stopfen auf und schüttelt vorsichtig um, wodurch in den freien Gasraum entwichenes Kohlendioxyd wieder mit dem Absorptionsmittel in Berührung kommt und nicht verloren geht. Zum Verdünnen der Lösungen darf nur ausgekochtes, kohlendioxydfreies Wasser angewendet werden.

Die gleiche Bestimmung kann nach Tillmanns auch dadurch mit schärferem Farbenumschlag durchgeführt werden, daß man die zur Erreichung der Methylorangeneutralität erforderliche Säuremenge feststellt und nun zu einer neuen Probe die gleiche Säuremenge zufügt und die in Freiheit gesetzte Kohlensäure mit Natronlauge und Phenolphthalein im geschlossenen Kölbchen zurücktitriert.

Tatsächlich ist das Titrieren nach Tillmanns im geschlossenen Kölbchen genauer als im offenen Gefäß, wiewohl der Phenolphthaleinumschlag auch hier nicht sehr scharf ist.

Schwefelkalium oder Schwefelnatrium lassen sich unter Anwendung von Phenolphthalein mit Säure titrieren. Die rote Färbung verschwindet, wenn die Hälfte des an Schwefel gebundenen Natriums sich in NaHS verwandelt hat, also analog dem Verhältnisse bei Carbonat:

$$HCl + Na_2S = NaHS + NaCl.$$

Auch hier ist der Indicatorenumschlag unscharf. Auch beim Arbeiten im geschlossenen Kölbchen wird dieser Nachteil nicht beseitigt (siehe oben).

A. a. O. haben Lunge und Lohöfer auch gezeigt, daß (wie schon Thomson gefunden hatte) Natriumsilicat für sich durch Phenolphthalein nicht irgend genau titriert werden kann. Der Farbenumschlag tritt ganz allmählich und nicht scharf bestimmbar, jedenfalls aber immer viel zu früh für die Reaktion $Na_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SiO_3$ ein. Dagegen bekommt man ganz scharfe Resultate bei dieser Grenze, wenn viel NaOH zugegen ist, aus dem ja NaCl entstehen muß, oder auch bei direktem Zusatz von NaCl, augenscheinlich weil das Natriumsilicat hydrolytisch gespalten ist und die Kieselsäure, solange sie als Hydrosol vorhanden ist, dem Phenolphthalein gegenüber als schwache Säure wirkt. Ist aber Natriumchlorid vorhanden, so geht die Kieselsäure in das Hydrogel über und wirkt dann nicht mehr auf das Phenolphthalein.

Alkalialuminate lassen sich mit Phenolphthalein titrieren (s. S. 102), wodurch die Menge des an Tonerde gebundenen Alkalis (Na_2O) bestimmt werden kann. Aluminiumhydroxyd reagiert gegenüber Phenolphthalein neutral.

Anilin, Toluidin, Chinolin und die meisten Alkaloide wirken auf Phenolphthalein nicht und ihre Salze können daher mit Normalnatron wie freie Säuren titriert werden.

Durch geringe Menge Alkali schwach rotgefärbte, wässerige Phenolphthaleinlösungen werden durch Zusatz von Alkohol entfärbt. Beim Erwärmen der entfärbten Lösung tritt Rotfärbung auf; beim Erkalten tritt Farbloswerden ein. Hierüber vgl. man Hirsch, Ber. 35, 2374; 1902; Schmatolla, ebenda S. 3905; Cohn, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1389; 1906; Fahrion, ebenda S. 988; 20, 819; 1907.

Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 198; 1887) faßt viele der oben angegebenen Tatsachen in folgender (hier in einigen Punkten abgeänderter) Tabelle zusammen, in der die Ziffern die Zahl der Wasserstoffatome angeben, die im Molekül der Säure durch Natrium ersetzt wird, wenn Farbenumschlag eintritt. Wenn der Endpunkt mit dem Indicator nicht genau zu erkennen ist, findet sich nur ein Strich in der Tabelle.

Ebenso wie für Natron gilt die Tabelle auch für Ammoniak, mit Ausnahme des Phenolphthaleins, das bekanntlich bei Ammoniak keinen scharfen Endpunkt gibt.

Tabelle der Basizität der Säuren gegenüber den drei behandelten Indicatoren beim Titrieren mit Natronlauge.

Säuren	Methylorange	Phenolphthalein		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Schwefelsäure H_2SO_4	2	2	2	2	2
Salzsäure HCl	1	1	1	1	1
Salpetersäure HNO_3	1	1	1	1	1
Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$	2	2	2	2	2
Kohlensäure H_2CO_3	0	1 (vgl. S. 111)	0	—	0
Schwefelwasserstoff H_2S	0	1 bei starker Verdünnung	0	—	0
Schweflige Säure H_2SO_3	1	2	—	—	—
Phosphorsäure H_3PO_4	1	2	—	—	—
Arsensäure H_3AsO_4	1	2	—	—	—
Arsenige Säure H_3AsO_3	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure HNO_2	1 (vgl. S. 102)	1	—	1	—
Flußsäure HF	0	1	1	—	—
Kieselsäure H_2SiO_3	0	—	—	0	0
Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6	—	—	6	—	6
Borsäure H_3BO_3	0	—	—	—	—
Chromsäure H_2CrO_4	1	2	2	—	—
Oxalsäure $H_2C_2O_4$	—	2	2	2	2
Essigsäure $HC_2H_3O_2$	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure $HC_4H_7O_2$	—	1	—	1 „	—
Bernsteinsäure $H_2C_4H_4O_4$	—	2	—	2 „	—
Milchsäure $HC_3H_5O_3$	—	1	—	1	—
Weinsäure $H_2C_4H_4O_6$	—	2	—	2	—
Citronensäure $H_2C_6H_5O_7$		3		—	—

Andere Indicatoren.

Die Zahl derselben ist außerordentlich groß; aber sie sind eigentlich sämtlich für die meisten Zwecke überflüssig und die von ihren Erfindern gerühmten Vorzüge sind teils ganz illusorisch, teils werden sie durch Nachteile aufgewogen. Es sei daher auf die S. 89 angeführten Werke verwiesen und hier nur weniges über einige der wichtigeren derselben gesagt.

Zu den Indicatoren der ersten Klasse gehören folgende:

Lackmoid oder Resorcinblau, $C_{12}H_9O_3N$, ein von Traub und Hock (Ber. 27, 2615; 1894), ferner von Förster (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 163; 1890) dargestellter und als Indicator empfohlener Körper, wird in Alkohollösung gebraucht. Das Handelsprodukt (das beim Kochen mit Wasser diesem eine intensive blaue Farbe erteilen muß) wird in 96 %igem Alkohol in der Wärme gelöst, filtriert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Zur Herstellung der Indicatorenflüssigkeit werden 0,2 g in 100 ccm Alkohol gelöst. Es hat weit mehr Analogie mit Methylorange als mit Lackmus, dem es nur darin ähnelt, daß es von Säuren rot gefärbt und durch Alkalien wieder

gebläut wird. Es ist bedeutend empfindlicher als Lackmus, namentlich auch in der Anwendung als Reaktionspapier. Es ist nicht geeignet zur Titration von Carbonaten, Sulfiten und Sulfiden, aber zu der von Boraten und Silicaten. Neutrale Chromate reagieren damit stark alkalisch, die sauren Chromate neutral, was gestattet, eine Beimischung von neutralem Chromat zu saurem durch Lackmoidpapier zu entdecken (Lackmuspapier ist hierzu nicht brauchbar). Zur Titration organischer Säuren ist es nicht brauchbar, ebensowenig bei Gegenwart von salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff und anderen schwachen Säuren.

Nach Messner (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 449; 1903) eignet sich Lackmoid am besten von allen Indicatoren zur Titration von Chinaalkaloiden in alkoholischer Lösung.

Blaues Lackmoidpapier zeigt auch bei künstlicher Beleuchtung eine reinblaue Farbe, während Lackmuspapier dann violett erscheint; es ist kaum empfindlicher als dieses. Rotes Lackmoidpapier (das man vor Luft geschützt aufbewahren muß) ist empfindlicher als rotes Lackmuspapier und hält den Farbstoff besser fest.

Verschiedene Azofarbstoffe sind dem Methylorange analog, aber stehen ihm sämtlich nach. Von Dimethylamidoazobenzol und von Äthylorange ist bereits die Rede gewesen (S. 104). Tropäolin 00 (Orange IV, Diphenylaminorange) wurde schon vor Einführung des Methylorange von v. Miller empfohlen (Ber. 11, 460; 1878) und findet sich noch jetzt als Indicator im Handel. Es färbt sich ebenso wie Methylorange durch stärkere Säuren rot und wird von Kohlensäure nicht verändert; es steht aber dem Methylorange an Empfindlichkeit so weit nach, daß es für irgend genaueres Arbeiten als ganz unbrauchbar bezeichnet werden muß. Es ist daher zu bedauern, daß es (hoffentlich jetzt nicht mehr so oft wie früher) häufig mit Methylorange verwechselt und sogar nicht selten von den Verkäufern statt desselben geliefert worden ist. Dem Methylorange sehr ähnlich scheint die von Troeger und Hille (J. pr. Chem. [2] 68, 297; 1903) beschriebene Diaminoazotoluolsulfosäure zu sein.

Rubrescin ist ein von Rosenfeld und Silber (Chem. Ztg. 26, Rep. S. 130; 1902) gefundener Indicator. Er wird hergestellt durch Schmelzen von 50 g Resorcin und 25 g Chloralhydrat im Ölbade bei 160° und Reinigen der gepulverten Schmelze durch Behandeln mit Chloroform in der Wärme. Der Indicator hat stark sauren Charakter und ist gegen Alkalien viel empfindlicher als Phenolphthalein. Ein Tropfen einer $n/_{10}$-Natronlauge in 100 ccm Wasser behält die rote Färbung eine Stunde, während die Phenolphthaleinfärbung unter gleichen Umständen nach einigen Sekunden verschwindet. Ebenso empfindlich sind Borax und Natriumcarbonat. Durch Säure verschwindet die Farbe bei geringer Intensität; bei größerer geht sie in Gelb über.

Fluorescein ist mit Vorteil zur Titration von Säuren verwendbar, die wie technische Mischsäuren und Abfallsäuren salpetrige Säure enthalten. Der Umschlag ist scharf, besonders bei durch Milchglas abgeblendetem elektrischem Kohlenlampenlicht.

Jodeosin, im Handel auch als Erythrosin oder Pyrosin zu finden, ist Tetrajodfluorescein. Es wird nicht in der gewöhnlichen Alkalimetrie gebraucht, wohl aber (nach Förster und Mylius, Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 248; 1892; Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 233; 1907; Mylius und Groschuff, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1551) zur Nachweisung äußerst geringer Mengen von Alkalien, z. B. solcher, wie sie durch Angriff des Wassers auf Glas entstehen. Man verwendet eine Lösung von 2 mg Eosin in 1000 ccm sorgfältigst gereinigten, aber wasserhaltigen Äthers, wovon man 10—20 ccm zu 50 bis 100 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit setzt und schüttelt. Bei Gegenwart von freiem Alkali erscheint die unterste Schicht rosa, welche Farbe durch Säure verschwindet. Der Indicator läßt sich auch colorimetrisch anwenden. Besonders gut eignet er sich auch zur Bestimmung von Alkaloiden. Nach Glücksmann (Chem. Zentralbl. 1902, II, 476) ist er indifferent gegen Kohlensäure; (vgl. Meßner, Zeitschr. f angew. Chem. 16, 448; 1903).

Rupp und Loose (Ber. 41, 3905; 1908 s. Rupp, Arch. d. Pharm. 253, 1; 1915) wenden zur Titration von sehr schwach alkalischen, $n/_{100}$-Lösungen die p-Dimethylamino-azobenzol-o-carbonsäure an, der sie den Namen Methylrot geben.

Nach Finger[1]) wird der Farbstoff zweckmäßig nach folgender Vorschrift gewonnen:

„13,7 g Anthranilsäure werden mit 25 g rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in einer Porzellanreibschale gut verrieben. Mit 100 g feingestoßenem Eis spült man den Schaleninhalt in ein Becherglas und versetzt mit einer konzentrierten Lösung von 7 g Natriumnitrit (100⁰/₀ig) unter kräftigem Umrühren. Die Diazotierung kann in wenigen Minuten durchgeführt sein. Zur klaren Diazoniumlösung läßt man, ohne jetzt weiter zu kühlen, eine Mischung von 12,1 g frisch destilliertem Dimethylanilin und 36 g Eisessig unter lebhaftem Rühren rasch zulaufen und fügt dann noch eine gesättigte Lösung von 35 g krystallisiertem Natriumacetat zu. Die Farbstoffbildung beginnt bald, es scheiden sich feine rote Nädelchen ab. Man rührt noch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und weiter 1 Stunde bei 40—50°. Den über Nacht stehengebliebenen Farbstoffbrei versetzt man am nächsten Tage am Rührwerk mit $1^1/_2$ l Wasser, saugt auf der Nutsche ab, wäscht gut mit Wasser nach und streicht zum Trocknen auf Tonteller."

Als Indicator verwendet man die in der Hitze dargestellte 0,02 $^0/_0$ige Lösung des krystallisierten Präparates in Wasser oder eine Lösung von 0,1 g in 300 ccm 93 $^0/_0$igen Alkohols und 200 ccm Wasser. Der Umschlag vollzieht sich von Schwachgelblich in alkalischer und neutraler Lösung zu Violettrot in saurer Lösung, ähnelt also dem Umschlage von Methylorange. Infolge des größeren Farbenkontrastes tritt die „bräunliche" Übergangsfarbe des Methylorange nicht auf. Der Indicator eignet sich ganz vorzüglich zur Titration von schwachen Basen, von Ammoniak und Pflanzenalkaloiden. Er ist gegen Kohlensäure empfindlicher als Methylorange, demnach zur Titration von Carbonaten weniger als dieses geeignet (s. a. Tizard, Journ. Chem. Soc. 97,

[1]) Privatmitteilung.

2477; 1911 und Howard und Pope, ebenda **99**, 1333; 1911; ferner Thomson, Chem. Zentralbl. **1915**, I, 571, Strohecker, Zeitschr. f. Nahr.- u. Genußmittel **31**, 121; 1916; Eberhard, Apoth.-Ztg. **35**, 318; 1920).

Lehmann und Wolff (Arch. der Pharm. **255**, 113; 1917) haben das Methylrot genauer untersucht und kommen bezüglich seiner Verwendung als Indicator zu folgenden Schlüssen: Säuren mittleren Stärkegrades, wie Oxalsäure und Pikrinsäure sind mit Methylrot titrierbar. Andererseits sind Alkalisalze schwacher Säuren wie Sulfite direkt mit Methylrot nicht titrierbar. Salze schwächster Säuren, wie Borate und Cyanide sind gleich Alkalien titrierbar. Auf mittlerer Linie liegen Carbonate und Sulfide.

Dem Methylrot ähnliche Zusammensetzung und Eigenschaften besitzt das von Pozzi - Escot (Chem. Zentralbl. **1910**, I, 960) hergestellte Methylbraun.

Sörensen und Palitzsch (Biochem. Zeitschr. **24**, 381; 1910) haben im α-Naphtholphthalein einen Indicator aufgefunden, dessen Umschlag in der Nähe des Neutralpunktes liegt. Der Indicator ist in stärker sauren Lösungen fast farblos, in schwächer sauren rötlich, in schwach alkalischen grünlich und in stark alkalischen blau. Zur Herstellung der Indicatorlösung werden 0,1 g α-Naphtholphthalein in 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser gelöst. Der Indicator eignet sich besonders zur Titration von schwachen Säuren in stark alkoholischer Lösung (vgl. Boßhard und Huggenberg, Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, 11, 456; 1914).

Salicylsaures Eisenoxyd wird von Jul. Wolff (Compt. rend. **130**, 1128; 1900) als Indicator für starke Säuren in Gegenwart von Borsäure verwendet, um dann die Borsäure für sich bestimmen zu können. Die violette Farbe geht bei der Sättigung der Schwefelsäure in ein Krapp-Orange über. Wie Lunge gezeigt hat, besitzt dieser Indicator keine Vorzüge vor Methylorange (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 203; 1904).

Kongorot wird durch Säuren blau gefärbt, durch Alkalien wird die rote Farbe wieder hergestellt. Freie Kohlensäure färbt es blauviolett; saure Salze wirken nicht ein, so daß man damit z. B. freie Säure im Aluminiumsulfat nachweisen könnte. Kongorot dient zum Titrieren von Anilin und Pyridin. Dieser Indicator wurde anfangs sehr gerühmt und viel angewendet. Bald aber erkannte man, daß er für die Mehrzahl der Fälle unanwendbar und sehr wenig empfindlich sei. Nach Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 175; 1887) ist Kongorot ein Indicator von nur zweifelhaftem Werte, da ihm namentlich die Empfindlichkeit des Farbenüberganges mangele, da Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate aller Alkalien) die Undeutlichkeit des Endpunktes erhöhen, und da es selbst zur Auffindung freier Säure, wofür es in erster Linie bekanntlich empfohlen wird, weniger empfindlich sei als alle anderen zu gleichem Zwecke hervorragend geeigneten Indicatoren. Ebenso ist man davon zurückgekommen, das Kongorot-Reaktionspapier dem Lackmuspapier gleichzustellen oder es ihm gar vorzuziehen (vgl. Meßner, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 445, 1903).

Nicht anwendbar ist das Kongorot in heißen Lösungen, sowie in Gegenwart von salpetriger Säure und für alle schwächeren Säuren.

Methylviolett wird zuweilen dazu benützt, um Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure neben größeren Mengen Mineralsäuren nachzuweisen. In die Lösung der mit Methylviolett versetzten Salze der oben genannten schwachen Säuren läßt man Normalschwefelsäure (oder verdünntere) einfließen. Da der Indicator gegen die schwachen Säuren unempfindlich ist, erfolgt der Umschlag von Violett über Blau, Grün in Braungelb an dem Punkte, wo eine Spur freie Mineralsäure vorhanden ist.

Cochenilletinktur wird durch Extraktion von 1 Teil Cochenille oder Handelscarminsäure mit 100 Teilen 25%igen Alkohols dargestellt. Mit Alkali tritt violette, mit Säure gelbrote Färbung auf. Der Indicator besitzt gegenüber Methylorange wesentliche Nachteile, so daß seine Verwendung nicht ausgedehnt ist. Nach Glaser wird Cochenille zum Nachweise von Carbonaten in Mineralien und Gesteinsarten (Ton) benützt. Der Indicator löst Calciumcarbonat und färbt sich bei dessen Gegenwart carminrot.

Paranitrophenol wird von manchen an Stelle des Methylorange empfohlen (namentlich von Spiegel, Ber. **33**, 2640; 1900; Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 715; 1904). Es wird in 2%iger alkoholischer Lösung verwendet und zeigt in alkalischen Flüssigkeiten eine gelbe Farbe, die bei der Neutralisation mit starken Säuren verschwindet. Gegen Kohlensäure ist es nur wenig empfindlich, aber entschieden mehr als Methylorange, wie Lunge gezeigt hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 560; 1903); Glaser (S. 89) stellt es deshalb unter die Indicatoren der zweiten Klasse. Schon aus diesem Grunde ist es durchaus nicht so gut brauchbar wie Methylorange; aber auch darum nicht, weil das Verschwinden der gelben Farbe oder ihr erstes Auftreten so allmählich geschieht, daß es nur für ein scharfes Auge mit genügender Genauigkeit und immer nur bei gutem Tageslicht und mit Anstrengung sicher bemerkt wird. Nach Glaser soll man es mit Vorteil als Zusatz zum Dampfkesselwasser brauchen, dessen bleibend alkalische Reaktion nach Zusatz von Soda usw. es im Wasserstandsglase anzeigt, weil es sich auch bei 150° noch nicht wie andere Indicatoren zersetzte. Goldberg und Naumann (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 644; 1903) erhielten bessere Resultate, wenn sie ziemlich große Mengen des Indicators anwendeten, bestätigen aber seine Empfindlichkeit gegen Kohlensäure und die gegenüber dem Methylorange viel schwierigere Erkennung des Farbenüberganges. Goldberg (ebenda **30**, 249; 1917) verwendet Nitrophenole zur Analyse von Calciumbisulfitlösungen und Sulfitcelluloselaugen. Der Umschlag erfolgt beim Titrieren mit Lauge wie bei Methylorange bei der $NaHSO_3$-Stufe (Übergang von Farblos in Gelb).

Weniger brauchbar ist nach Lunges Versuchen das Orthonitrophenol.

Hämatoxylin kommt als alkoholischer Extrakt zur Verwendung (0,5 g reines Hämatoxylin in 100 ccm Alkohol gelöst). Mit Säuren wird Hämatoxylin gelb, mit Basen violett. Es ist früher vielfach zur

Titration von Alkaloiden empfohlen, jetzt aber für diesen Zweck durch Jodeosin und Methylrot verdrängt worden (Meßner, Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 446; 1903, sowie Frerichs und Mannheim, Arch. d. Pharm. 253. 117; 1915).

Alizarin wird in 0,5%iger alkoholischer Lösung angewendet. Mit Basen wird der Indicator rot, mit Säuren erfolgt Farbenumschlag nach Gelb.

Alizarinsulfosaures Natron. Mit Basen ist der Indicator gelb und geht beim Sättigungspunkt über Braun in Violettrot über.

Über „natürliche Indicatoren", welche als Pflanzenextrakte hergestellt werden, vgl. Sacher, Chem. Ztg. 34, 1192, 1333; 1910; ferner Schwertschlager, ebenda 1257 und Brubaker, Chem. Zentralbl. 1915, I, 703.

Houben (Ber. 52, 1613; 1919) verwendet das Auftreten des stark gefärbten Schwefeleisens bei der Titration von mit säurefreiem Schwefelwasserstoff nach Zusatz eines Kryställchen Mohrschen Salzes behandelten Säurelösungen mit eingestellten Borax-, Soda- und Ätznatronlösungen. Nach den Beleganalysen ergibt die Titration mit Boraxlösungen die besten Werte. Die Bestimmung kann auch ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit bei künstlichem Lichte ausgeführt werden.

Curcuma hat nur Bedeutung in seiner Anwendung als Reaktionspapier. Das gelbe Papier wird durch Alkalien rotbraun, aber seine Empfindlichkeit steht derjenigen des Lackmuspapiers bedeutend nach. Es hat im wesentlichen nur Bedeutung für die Titration von dunkelgefärbten Lösungen organischer Säuren, bei denen die anderen Indicatoren versagen, und für Nachweis von Borsäure. Wird Curcumapapier mit Borsäurelösung oder der salzsauren Lösung eines Borats befeuchtet und vorsichtig getrocknet (sonst tritt Verflüchtigung der Borsäure ein), dann nimmt das Papier eine rote Farbe an.

Poirriers Blau G 4B (Engel und Ville, Compt. rend. 100, 1073; 1885; Engel, Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 30; 1888) würde eine große Lücke ausfüllen, wenn es allgemeiner brauchbar wäre. Dieser Farbstoff (0,2 g + 100 ccm Wasser) wird schon durch die allerschwächsten Säuren verändert, gegen die alle anderen Indicatoren unempfindlich sind. Borax, welches gegen alle anderen Indicatoren alkalisch ist, reagiert gegen Poirriers Blau sauer, und die saure Reaktion hört erst bei völliger Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagieren auch einfachsaure phosphorsaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral sind, gegen diesen Indicator sauer, und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure der Farbenumschlag ein. Arsensäure verhält sich ganz analog der Phosphorsäure. Man wollte diesen Indicator namentlich zur Bestimmung von ätzenden neben kohlensauren Alkalien verwenden. Da dies aber nur in ganz konzentrierten Lösungen mit irgendwelcher Genauigkeit geschehen kann, weil durch Hydrolyse große Unregelmäßigkeiten entstehen, so ist der Indicator wenig brauchbar. Am besten eignet sich der Indicator für Arbeiten in absolut alkoholischen Lösungen. Der verwendete Alkohol muß durch Prüfung gegen Poirriers Blau

sich als neutral erweisen (vgl. Meßner, Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 469; 1903). Zur Titration von Alkaloidsalzen kann er nach Runne (Chem. Zentralbl. 1909, II, 1947) vorteilhaft verwendet werden.

Nicht selten zeigen, wie aus obigem ersichtlich, verschiedene Indicatoren bei einer und derselben chemischen Substanz verschiedene Reaktion an. So ist neutrales Kaliumchromat und Natriumacetat gegen Phenolphthalein neutral, gegen Lackmus und Curcuma schwach alkalisch und gegen Poirriers Blau ist das Acetat sauer. Einfachsaure phosphorsaure und arsensaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch reagieren, sind gegen Phenolphthalein neutral und gegen Poirriers Blau sauer. Ebenso reagiert Borax, welcher gegen alle anderen Indicatoren alkalisch ist, sauer gegen Poirriers Blau. Borsäure, die auf Curcumapapier bekanntlich eine den Alkalien ähnliche rote Färbung erzeugt, ist ohne Einwirkung auf Methylorange, so daß man die Säure unter Anwendung von Methylorange mit Boraxlösung titrieren kann. — Urin, der gegen Lackmus und Phenolphthalein meist sauer reagiert, verhält sich gegen Lackmoid stark alkalisch. — Frische Milch zeigt gegen Lackmus neutrale Reaktion und ist gegen Lackmoid entschieden alkalisch, gegen Phenolphthalein entschieden sauer usw.

Reagenspapiere

(s. hierzu Kolthoff, Chem. Zentralbl. 1919, II, 716).

Sie dienen gewöhnlich, um saure oder basische Reaktion einer Flüssigkeit anzuzeigen und werden zu diesem Zwecke selbst umgekehrt schwach basisch oder sauer gemacht. Besonders vorteilhaft sind sie bei der Untersuchung gefärbter Flüssigkeiten. Oft schreibt man (nach Mohr) vor, dazu feines, weißes Schreibpapier zu nehmen, weil auf diesem ein aufgebrachter Tropfen sich nicht so weit ausbreitet. Aber bei gefärbten Flüssigkeiten oder solchen, welche störende Salze enthalten, ist nach Glaser Filtrierpapier besser, weil hier der sich ausbreitende Tropfen den Farbstoff bzw. das Salz in der Mitte zurückläßt und am Rande eine deutlichere Reaktion entsteht. Das Papier muß dazu vorher gut ausgewaschen und getrocknet werden. Die Firma Schleicher & Schüll in Düren liefert ein besonders dazu geeignetes Papier. Fertige Reagenspapiere von besonders großer Empfindlichkeit liefert Dr. Karl Dieterich, Helfenberg bei Dresden.

Bei Schreibpapier streicht man die Lösung des Indicators auf, bei Filtrierpapier tränkt man dieses durch Eintauchen; beide werden getrocknet durch Aufhängen an Schnüren in einem gegen saure und ammoniakalische Dämpfe geschützten Raum, unter öfterem Umhängen.

Für schwache Basen eignet sich am besten Papier mit Indicatoren der ersten Klasse, für schwache Säuren solches der dritten Klasse; für starke Basen und Säuren sind sie alle gleich empfindlich.

Die Empfindlichkeit der Reagenspapiere ist immer geringer als die der Indicatorlösung.

Glaser gibt folgende Tabelle, welche zeigt, bei welcher Verdünnung die saure bzw. alkalische Reaktion eben nicht mehr bemerklich ist.

	Schwefelsäure	Natronlauge	Ammoniak
Gelbes Methylorangepapier .	n/1000	—	—
Rotes Kongopapier	n/10000	—	—
Blaues Lackmoidpapier . . .	n/10000	—	—
Rotes Lackmoidpapier . . .	—	n/2000	n/2000
Blaues Lackmuspapier . . .	n/10000	—	—
Rotes Lackmuspapier	—	n/3000	n/3000
Violettes Azolitminpapier . .	n/4000	n/6000	n/5000
Curcumapapier	—	n/3000	n/2000
Phenolphthaleinpapier . . .	—	n/2000	n/2000

Eine weitere Tabelle gibt Kolthoff (s. o.).

Indicator	Konzentration der Indicatorlösung	Empfindlichkeit für H-Ionen	Empfindlichkeit für OH-Ionen
Brillantgelb	1%	± 1,00n	$\pm 10^{-5}$
Methylviolett	0,4‰	10^{-2}	—
Metanilgelb	0,2%	5×10^{-3}	—
Kongo	0,1% in Wasser	2×10^{-4}	—
Dimethylgelb	0,2% in Alkohol	4×10^{-4}	—
Lackmus blau	1%	10^{-3}	—
„ „	0,1%	2×10^{-4}	—
„ violett	1%	4×10^{-4}	5×10^{-5}
„ rot	1%	—	2×10^{-4}
„ „	0,1%	—	10^{-4}
Azolitminpapier	1%	10^{-4}	$\pm 10^{-5}$
Phenolphthalein	1%	—	10^{-5}
„	0,1%	—	$\pm 10^{-4}$
Curcuma	0,2%	—	10^{-3}

Im Einzelfalle wird jedoch nach Glaser die Empfindlichkeit sehr verschieden von obigen Zahlen ausfallen, je nach der Herstellungsweise der Reagenspapiere.

Reagenspapiere werden meist für qualitativen Nachweis von Säuren oder Basen benutzt, für quantitative Zwecke namentlich bei gefärbten Flüssigkeiten und solchen, welche einen der Flüssigkeit selbst hinzugesetzten Indicator zerstören.

Die Reagenspapiere müssen stets in gut verschlossenen Gefäßen und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, entweder in dicht schließenden Holz- oder Metallbüchsen oder in mit schwarzem Papier umgebenen Glasflaschen. Auch Feuchtigkeit zerstört sie bald.

Weitaus am häufigsten benutzt man Lackmuspapier, blaues, rotes und violettes (neutrales). Man verwendet dazu nach S. 105 gereinigte Lackmustinktur oder Lösung von Azolitmin (0,1 g in 100 ccm). Direkt verwendet färben sie das Papier matt blau; anderenfalls setzt

man der Lösung eine Spur Alkali zu; für rotes Papier natürlich eine Spur Säure; violettes erhält man durch Mischen beider Lösungen. Man muß eine Probe machen und trocknen, um sich von der richtigen Nuance zu überzeugen; denn ein im feuchten Zustande violettes Papier z. B. wird beim Trocknen blau. Neutrales Azolitminpapier wird namentlich für die Titrierung schwacher Säuren verwendet.

Methylorangepapier wird als gelbes und rotes verwendet. Das gelbe, aus der Methylorangelösung direkt dargestellt, soll nur schwach gefärbt sein; es dient namentlich zur Nachweisung von freien Mineralsäuren neben schwachen Säuren, z. B. freier Schwefelsäure in Essigsäure, Aluminiumsulfat, Zinksulfat; auch, aber weniger gut, zum Titrieren von Pyridin. Das rote, mit angesäuerter Lösung hergestellte Papier kann zur Nachweisung von Basen dienen, ist jedoch nicht sehr empfindlich.

Phenolphthaleinpapier dient als farbloses zur Nachweisung von freien Basen, steht aber dem roten Lackmuspapier an Empfindlichkeit nach. Rotes Phenolphthaleinpapier ist zu wenig haltbar gegen Luftkohlensäure und Licht und daher kaum brauchbar.

Curcumapapier, aus alkoholischem Extrakt der Curcumawurzeln bereitet, bräunt sich mit Alkalien (freien oder kohlensauren) und alkalischen Erden, ist aber sehr wenig empfindlich. Sein eigentliches Feld hat es für Nachweisung von Borsäure und Uransalzen (s. S. 119).

Kongopapier, blaues für Alkalien, rotes für Säuren, ist wenig empfindlich (s. S. 117). Schwache Basen, wie Pyridin, Anilin, Toluidin lassen sich bei Anwendung von Kongorotpapier ziemlich gut titrieren. Als Endpunkt gilt das Erscheinen eines deutlich blauschwarzen Randes, der bald verschwindet, nachdem man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf das Papier gebracht hat. Am empfindlichsten ist mit 0,1%iger Lösung getränktes Papier, das noch 0,0001 normale HCl anzeigt.

Lackmoidpapier (s. a. S. 114) hat vor dem Lackmuspapier meist kaum einen Vorzug. Man benutzt es für stärkere organische Säuren und für Prüfung der sauren Chromate, die bei Anwesenheit von neutralem Chromat das rote Lackmoidpapier blau, bei Anwesenheit von freier Chromsäure das blaue Papier rot färben, welche Farben nach Abwaschung der gefärbten Chromatlösung hervortreten. Das rote Lackmoidpapier hat außerordentlich große Neigung, sich zu bläuen, schon durch die Feuchtigkeit der Hand.

Metanilgelbpapier wird von Linder (Journ. Soc. Chem. Ind. 27, 485; 1908) empfohlen. Das mit dem Farbstoffe imprägnierte Papier muß bei der Beurteilung des Farbenumschlages trocken sein. Beim Arbeiten mit Flüssigkeiten muß es nachher bei ca. 40° C getrocknet werden. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure erzeugen ein tiefes, bleibendes Violett, Flußsäure ein nach drei Stunden verschwindendes Violett. Keine Färbung tritt mit schwefliger Säure, Chlor, Schwefelwasserstoff, Essigsäure und nitrosen Gasen auf. Besonders gut anwendbar ist das Metanilgelbpapier beim Nachweis von Schwefelsäure in Gegenwart von schwefliger Säure und nitrosen Gasen beim Blei-

kammerprozeß und zum Nachweis von Mineralsäure in Essig (nach Zersetzung der zuweilen vorhandenen Acetate).

Kaliumjodidstärkepapier (Herstellung s. Storm, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1086) dient zum Nachweis von salpetriger Säure, Chlor, Brom, auch um Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd zu erkennen, das durch feste Chromsäure zurückgehalten wird.

Kaliumjodatstärkepapier. Ein Streifen des Papiers über erwärmtes Wasser gehalten färbt sich bei Anwesenheit von Schwefeldioxyd blau.

Wursters Tetramethyl-p-phenylendiaminpapier (Tetrapapier) (Ber. 21, 921; 1888) färbt sich mit Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd blau.

Wursters Dimethyl-p-phenylendiaminpapier (rotes Wurstersches Ozonpapier) dient zum Nachweis von Ozon, Schwefelwasserstoff usw.)

Guajacpapier gibt mit Cyan, Blausäure, salpetriger Säure, Ozon Blaufärbung.

Hämatoxylinpapier, aus frischem. alkoholischem Blauholzextrakt bereitet, ist für den Ammoniaknachweis gut brauchbar. Der Farbenumschlag erfolgt von Rotviolett in Veilchenblau. Noch empfindlicher für den gleichen Zweck ist Neßler - Reagenspapier.

Normallösungen.

Für technisch-chemische Untersuchungen wird eine große Anzahl von Normallösungen gebraucht, von denen die nur für spezielle Zwecke bestimmten in dem Abschnitte beschrieben werden, wo ihre Anwendung vorkommt. An dieser Stelle behandeln wir nur diejenigen Normallösungen, welche allgemeinere Verwendung haben und in vielen Zweigen der Technik gleichzeitig verwendet werden.

Allgemeines.

Die Normallösungen werden entweder nach Äquivalenten oder auf Gewichtseinheiten der zu bestimmenden Substanz gestellt oder (wenn sie nicht leicht unverändert aufzubewahren sind) nur ungefähr eingestellt und für jede Versuchsreihe von neuem titriert.

Am häufigsten kommt die erstgenannte Art in Anwendung. Man versteht dann unter „Normallösung" im engeren Sinne, auch „$n/_1$-Lösung", eine Flüssigkeit, von der jedes Liter ein Wasserstoffäquivalent des zu untersuchenden Bestandteiles in Gramm anzeigt. Daß dann eine $^1/_2$ normale, $^1/_5$ normale, $^1/_{10}$ normale Lösung (oft abgekürzt in $n/_2$, $n/_5$, $n/_{10}$) entsprechende Mengen anzeigen, versteht sich von selbst.

Meist, aber nicht immer, bezieht sich das Verhältnis des Grammäquivalents auch auf die Zusammensetzung der Normallösung selbst. So enthält z. B. eine $n/_1$-Salzsäure 36,47 g HCl im Liter; eine $n/_1$-Schwefelsäure, da H_2SO_4 zwei vertretbare Wasserstoffatome enthält, $\frac{98,08}{2}$ $= 49,04$ g H_2SO_4, eine $n/_5$-Schwefelsäure $\frac{98,08}{2 \times 5} = 9,808$ g H_2SO_4 usw.

Aber dies ist eigentlich nur ein Zufall. Es kommt nicht darauf an, was die Normallösung enthält, sondern was sie anzeigt. Eine $n/_1$-Salzsäure soll im Liter je ein Grammäquivalent einer Base anzeigen, also z. B. 40,01 g NaOH oder $\frac{171,39}{2} = 85,70$ g $Ba(OH)_2$, und dies wird allerdings der Fall sein, wenn sie ein Grammäquivalent HCl = 36,47 im Liter enthält. Aber eine $n/_{10}$-Permanganatlösung ist nicht eine solche, welche $^1/_{10}$ Äquivalent $KMnO_4 = \frac{158,03}{10} = 15,803$ g im Liter enthält, sondern eine solche, welche $^1/_{10}$ Äquivalent Sauerstoff $= \frac{16}{2 \times 10} = 0,8$ g O per Liter abgibt. Da nun nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

2 Moleküle $KMnO_4$ liefern müssen: $5 \times 16 = 80$ O, so brauchen wir für eine $n/_{10}$-Permanganatlösung: $\frac{2 \times 158,03}{100} = 3,1606$ g reines Kaliumpermanganat, also nur ein Fünftel des obigen Betrages von 15,803 g.

Die Normallösungen, welche nach Äquivalenten gestellt sind, haben den Vorteil, daß man sie ohne weitere Rechnung auf alle Fälle anwenden kann, für die man sie überhaupt brauchen kann. Eine $n/_1$-Natronlauge wird also pro Kubikzentimeter 0,03647 g HCl oder 0,04904 g H_2SO_4 oder 0,06302 g HNO_3 anzeigen; eine $n/_1$-Schwefelsäure oder $n/_1$-Salzsäure gibt uns pro Kubikzentimeter 0,0310 g Na_2O oder 0,0400 g NaOH oder 0,0530 g Na_2CO_3 oder 0,05611 g KOH oder 0,0691 g K_2CO_3 usw. an. Eine $n/_{10}$-Permanganatlösung zeigt 0,005584 g Fe oder 0,006302 g $C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ an. Es ist daher weitaus das Gebräuchlichste, solche für mehrfache Zwecke anwendbare Normallösungen nach dem Äquivalentverhältnisse darzustellen.

Aber schon bei Lösungen dieser Art empfiehlt sich in besonderen Fällen ein anderer Modus. Gesetzt, ein Techniker habe bei der Titrierung ein ausschließliches Interesse daran, zu vergleichen, ob eine gewisse, ihm gelieferte (oder von ihm zu liefernde) Ware einem bestimmten Gehalte entspricht, dann wird es für ihn viel bequemer, weil zeitersparend sein, wenn er die Titrierflüssigkeit so stellt, daß sie eine einfache Gewichtsmenge der vorliegenden Substanz, sei es 1 oder 5 oder 10 g per Liter usw., anzeigt.

Dieser Modus der Titerstellung ist vor allem da angebracht und ganz allgemein zu empfehlen, wo eine Lösung immer oder doch fast ausschließlich nur zur Bestimmung einer einzigen Substanz dient, z. B. Silberlösung für Bestimmung des Gehaltes an Natriumchlorid, sei es in Produkten der Soda- oder der Salinenindustrie, im Chilisalpeter, im Trink- oder Kesselspeisewasser, im Sulfat usw., oder umgekehrt Natriumchloridlösung zur Bestimmung des Silbers. Es hat dann gar keinen Zweck, die Lösungen auf Äquivalente zu stellen, also etwa eine $n/_{10}$-Silberlösung, die pro Kubikzentimeter 0,005846 g NaCl anzeigt, was beim Titrieren jedesmal eine nicht gut im Kopfe auszuführende Rechnung

verursacht; viel besser bereitet man z. B. durch Auflösen von 2,906 g reinem Silbernitrat im Liter eine Lösung, welche pro Kubikzentimeter 0,001 g NaCl anzeigt.

Ein dritter Modus ist der, daß man den Titer überhaupt nicht nach chemischen Formeln, sondern nach empirischen Proben stellt. Um z. B. Gerbstoff nach der Löwenthalschen Methode durch Permanganatlösung zu bestimmen, würde es ganz nutzlos sein, eine auf die chemische Formel des reinen Tannins gestützte, den zur Oxydation desselben erforderlichen Sauerstoff repräsentierende Menge von Kaliumpermanganat abzuwägen. Das würde gar keinen Wert haben, da der Permanganatverbrauch hier nicht wie bei anorganischen oder einfachen organischen Substanzen (Oxalsäure) direkt aus der Formel abzuleiten und unter allen Umständen derselbe ist, vielmehr kommt es auf die Art der Ausführung, die Temperatur, die Schnelligkeit des Zusatzes usw. an, und man muß daher den Titer des zunächst in willkürlicher, einfacher Menge abgewogenen Permanganats mit einem wirklichen Tannin, Hautpulver u. dgl. empirisch feststellen.

Normalsäuren.

Von diesen braucht man eigentlich nur die Salzsäure und für gewisse Zwecke (aber nicht jener der Alkalimetrie) die Oxalsäure zu verwenden. Die früher allgemein angewendete Normalschwefelsäure ist vollkommen überflüssig und ist heute sehr allgemein durch Salzsäure verdrängt worden, die den dreifachen Vorzug besitzt, daß sie für mehr Fälle (nämlich auch für Titration von Erdalkalien usw.) anwendbar ist, daß man die Kontrolle ihres (zunächst auf reines Natriumcarbonat zu stellenden) Titers durch gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat viel genauer als diejenige der Schwefelsäure durch Bariumchlorid vornehmen kann, und daß sie in der Kälte eine erheblich stärkere Avidität als Schwefelsäure hat; auch bewirkt ihr Charakter als einbasische Säure das Fortfallen mancher durch Hydrolyse bei sauren Sulfaten vorkommender Störungen.

Es gibt in der Tat keinen einzigen Vorzug, den die Schwefelsäure als Normalsäure aufweisen könnte; sie ist deshalb vollkommen entbehrlich und wird hier um so weniger berücksichtigt werden, als ihre Bereitung genau wie diejenige der Normalsalzsäure stattfindet.

Normalsalpetersäure ist ebenfalls fast ganz entbehrlich. Sie kann überall durch Salzsäure ersetzt werden, mit einziger Ausnahme des Falles, wo man in einer alkalischen Lösung (z. B. Rohsodalauge) das Chlorid durch Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indicator bestimmen will und zu diesem Zwecke genau so viel Normalsalpetersäure zusetzt, als nach der früheren Titrierung mit Salzsäure zur Neutralisierung des Alkalis erforderlich ist. Dazu braucht man aber gar keine titrierte Salpetersäure, wenn man als Indicator für die Neutralisation Methylorange anwendet; auch kann man den Säureüberschuß ohne Gefahr für die Silbertitration mit Soda oder Natriumbicarbonat in geringem Überschuß abstumpfen.

Normaloxalsäure ist zwar von F. Mohr als „Grundlage der Alkalimetrie" aufgestellt worden, hat aber so viele Schattenseiten, daß sie wohl in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet wird, außer allenfalls zur Urprüfung der Titerflüssigkeiten, worin sie aber auch dem Natriumcarbonat weit nachsteht. Eine besser berechtigte Verwendung findet sie namentlich zur vorläufigen Titerstellung von Permanganatlösung und zur Bestimmung der „Basis" im Weldon-Schlamme, also einer heute nur sehr wenige außerenglische Fabriken interessierenden Operation.

Als Grundlagen (Ursubstanzen) für die Alkalimetrie und Acidimetrie sind viele verschiedene Substanzen angewendet worden, von denen die wichtigeren später erwähnt werden sollen.

Allen übrigen sowohl an Verbreitung, wie an wirklichem Wert weit vorausstehend ist das Natriumcarbonat, das sich mit größter Leichtigkeit vollkommen rein und wasserfrei darstellen und abwägen und mit größter Genauigkeit mittels Salzsäure und Methylorange (bei gehörigen, allerdings recht umständlichen Vorsichtsmaßregeln, auch mit Lackmus oder Phenolphthalein, vgl. S. 106 und 111) titrieren läßt. Man findet im Handel „chemisch reine Soda", welche keine irgend wägbaren Mengen von Chlorid enthält, und man kann sich solche auch aus reinem Natriumbicarbonat leicht herstellen (das man erforderlichenfalls noch durch Auswaschen mit kleinen Mengen destillierten Wassers völlig von Chlorid und Sulfat befreit, vgl. u.), wobei man zugleich die Forderung verwirklichen muß, eine sowohl von Natriumoxyd, wie von Wasser vollkommen freie Substanz darzustellen.

Will man „reine Soda" des Handels direkt verwenden, so muß man sich unbedingt überzeugen, daß sie sich völlig klar in Wasser löst, nach Neutralisierung mit Salpetersäure keine Trübung mit Silbernitrat und nach Übersättigung mit Salzsäure keine Reaktion auf Sulfate zeigt. Man löse dabei keine zu geringe Menge, etwa 2—3 g auf, versäume aber natürlich nicht, die Lösung so weit zu verdünnen, daß keine Ausscheidung von Bariumchlorid eintreten kann. Eine ganz schwache Opalescenz mit Silbernitrat wird häufig beobachtet werden, aber der einigermaßen geübte Chemiker kann schon beurteilen, ob eine quantitativ überhaupt bestimmbare Menge von Chlorid vorhanden ist. Gesetzt, die Soda habe sich als rein erwiesen, so muß sie in wasserfreien Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Soda in einem Aluminiumblock oder in einem Platintiegel, in einem ca. 15 cm breiten Sandbade auf 270—300° unter öfterem Umrühren des Inhaltes, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Hierzu genügt in allen Fällen eine halbe Stunde, ohne das Anwärmen zu rechnen. Man umgibt den Tiegel außen ebenso hoch mit Sand, wie die Soda innen reicht und bringt ein (ordinäres) Thermometer dicht daneben oder auch in dem Platintiegel selber an. Dies ist ganz ebenso bequem und viel genauer, wie das Erhitzen über offener Flamme, bei dem sich eine Überhitzung, welche zur Bildung von Natriumoxyd führt, schwer vermeiden läßt.

Die erhitzte Substanz wird noch warm in ein gut verschließbares Wägegläschen geschüttet und mit diesem im Exsiccator aufbewahrt; oder aber man läßt den Platintiegel im Exsiccator erkalten und wägt

aus ihm die für die Titerstellung bestimmten (3—5) Proben gleich direkt hintereinander in ebenso viele Bechergläser aus, wobei der Tiegel auf der Wage immer bedeckt sein muß.

Wenn man mit Natriumbicarbonat beginnt, so muß man es natürlich ebenfalls wie oben auf Freisein von unlöslichen Substanzen und von Chlorid und Sulfat prüfen. Sollte es die beiden letzteren noch enthalten, so läßt es sich wegen seiner geringeren Löslichkeit davon durch Auswaschen befreien. Man kann es nun, ganz wie die Soda, im Platintiegel durch Erhitzen von dem zweiten Äquivalent Kohlensäure und dem Wasser befreien, aber es ist weit sicherer, die Erhitzung bei mäßiger, geregelter Temperatur vorzunehmen. Lunge hat (Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 522; 1897) gezeigt, daß das Bicarbonat schon durch wenige Minuten dauernde Erhitzung auf 260 bis 270° vollkommen in Na_2CO_3 übergeführt wird. Wenn man das Muster im Sandbade oder Luftbade $^1/_2$ oder 1 Stunde nicht über diese Temperatur erhitzt, so wird man sicher sein, weder Bicarbonat, noch Wasser, noch Natriumoxyd darin zu haben.

Obwohl man mit Leichtigkeit im Handel genügend reines Bicarbonat erhalten kann, so muß der Techniker doch manchmal aus äußeren Gründen mit einer unreinen Ware vorlieb nehmen und muß sie dann selbst reinigen, um zu einer reinen Ursubstanz für Titerstellung zu gelangen. Reinitzer (Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 551; 1894) verfährt dazu wie folgt: Man erwärmt ca. 250 ccm destilliertes Wasser in einem hohen Becherglase (am besten aus Jenaer Geräteglas) auf 80° und trägt unter Umrühren kleine Mengen Bicarbonat bis zur Sättigung ein, wobei ein Teil der Kohlensäure unter Aufschäumen entweicht. Wenn sich auch beim Umrühren nichts mehr auflöst, filtriert man durch ein Faltenfilter, am besten im Warmwassertrichter, in einen Kolben und kühlt auf 10 bis 15° ab. Dabei scheidet sich eine reichliche Menge eines grobkrystallinischen Salzes ab, ein Gemenge von Bicarbonat und „Trona“ ($^4/_3$ Carbonat, vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 3, 446, 573; 1893), das sich ohne Anwendung eines Papierfilters und daher ohne Verunreinigung durch Papierfasern durch einen Trichter, dessen Hals mit einem Platinkonus[1]) verschlossen ist, von der Mutterlauge trennen läßt. Man saugt diese ab, wäscht einige Male mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, die jedesmal wieder vollständig abgesaugt werden, überträgt das Salz in einen Platintiegel, den man, wie oben beschrieben, auf 270 bis 300° erhitzt; nach dem Erkalten wird es zerrieben und wieder getrocknet. Die Angaben von Higgins (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 958; 1900), von Sörensen und Andersen (Zeitschr. f. anal. Chem. 44, 156; 1905), Sebelien (Chem. Ztg. 29, 638; 1905) und North und Blakey (Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 396; 1905), wonach beim Erhitzen von Soda oder Natriumbicarbonat auf 270° in Betracht kommende Mengen Natriumoxyd gebildet würden, sind von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 231; 1904 und 18, 1520; 1905) widerlegt worden. Dort findet sich auch der Nachweis, daß die von North und

[1]) Oder einfach durch einen lose eingesetzten Glasstopfen.

Blakey (Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 396; 1905) vorgeschlagene Methode, in einer feuchten Kohlensäureatmosphäre belassenes und dann über Schwefelsäure getrocknetes Natriumbicarbonat als Urtitersubstanz zu verwenden, zu unzuverlässigen Resultaten führt.

Jedenfalls müssen für die Herstellung oder Kontrolle einer Normalsäure die entsprechenden Mengen von Soda jedesmal einzeln abgewogen werden; man darf nicht, wie es manchmal vorgeschrieben und selbst in Hochschullaboratorien geübt wird, etwa eine Normalsodalösung, sagen wir von 53 g im Liter, herstellen und von dieser für die einzelnen Versuche bestimmte Mengen herauspipettieren. Dadurch belastet man sich mit den auch bei justierten Meßgefäßen noch immer vorhandenen Ungenauigkeiten der Abmessung, des Ablaufens usw., Ungenauigkeiten, die vielmal größer sind, als die Fehler beim Abwägen, und die bei einer so wichtigen Operation, wie es die Zubereitung einer für längere Zeit dauernden Normallösung ist, unbedingt vermieden werden müssen.

Kaliumbicarbonat, das von v. Than vorgeschlagen war, wird neuerdings von Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 264; 1915) und von Incze (Zeitschr. f. anal. Chem. 54, 585; 1915) empfohlen. Da mit einem empirischen Faktor gerechnet werden muß, ist diese Substanz als Urtitersubstanz ungeeignet (s. a. Bruhns, Chem. Ztg. 41, 386; 1917 und Lüning, ebenda, 42, 5; 1918).

Sörensen (Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 639; 1897; 42, 333, 512; 1903; 44, 156; 1905, vgl. Circular of the Bureau of Standards No. 40; 1913) empfiehlt, statt der Soda das Natriumoxalat als Urtitersubstanz anzuwenden, das allerdings den Vorteil besitzt, auch für die oxydimetrischen Methoden dieselbe Rolle zu spielen. Man kann dieses Salz leicht frei von Krystallwasser erhalten und es ist nicht hygroskopisch. Das von Kahlbaum und von Merck nach seinen Angaben hergestellte, mit Alkohol gefällte und bei 240° getrocknete Salz kann man ohne weiteres oder allenfalls nach einigen Stunden Trocknens im Wasserbadschrank zur Titerstellung verwenden. Man erhitzt eine genau abgewogene Menge des Salzes im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel vorsichtig $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde über einer kleinen Leuchtgasflamme oder einer Berzeliusschen Spirituslampe. Bei Verwendung von Leuchtgas setzt man den Tiegel in eine schief gestellte Asbestplatte oder Quarzglasplatte ein, damit die schwefelhaltigen Verbrennungsgase nicht mit dem Tiegelinhalt in Berührung kommen (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1520; 1905). Zuletzt erhitzt man bei halb aufgesetztem Deckel, um die Kohle vollständig zu verbrennen, bis zum beginnenden Schmelzen des Natriumcarbonats. Dabei entsteht ein Gemenge von Na_2CO_3 und wenig NaOH, das man nicht wägt, sondern mit dem Tiegel in ein hohes Becherglas bringt, mit Wasser durchfeuchtet, mit einer etwas überschüssigen Menge der einzustellenden Säure zersetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man die Flüssigkeit in einen konischen Kolben gießt, den Tiegel und Deckel und das Glas nachspült, 10 Tropfen einer Lösung von $^1/_2$ g Phenolphthalein in 50 ccm Alkohol + 50 ccm Wasser zusetzt, bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure kocht,

in kaltem Wasser kühlt und den Überschuß von Säure mit Natronlauge zurücktitriert. Das Äquivalent des Natriumoxalats ist $\frac{134,0}{2} = 67,00$, also entsprechen 10 ccm einer $n/_{10}$-Säure 0,0670 g Natriumoxalat oder 0,1 g des Salzes = 14,93 ccm einer $n/_{10}$-Säure. Weiterhin (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 512; 1903) gibt Sörensen genaue Vorschriften zur Prüfung des käuflichen „reinen" Natriumoxalats auf irgendwelche Verunreinigungen.

Sörensens Versuche sind, wie aus der eingehenden Beschreibung derselben hervorgeht, mit außerordentlich großer Sorgfalt angestellt worden und haben gezeigt, daß man mit chemisch reinem Natriumoxalat als Ursubstanz für Alkalimetrie sehr gute Ergebnisse erzielen kann. Ob die Veraschung des Oxalats mit vollständiger Verbrennung der Kohle (wie sie von ihm selbst als durchaus erforderlich bezeichnet wird) auch in den Händen nicht darauf ganz besonders eingeübter Chemiker ohne jeden Verlust ausfällt, ist wohl fraglich. Die Prüfung der Substanz auf ihre absolute Reinheit ist jedenfalls viel umständlicher und langwieriger als bei Soda, ebenso das ganze Verfahren, selbst wenn man dabei nicht, wie es Sörensen ganz unnötigerweise tut, mit Phenolphthalein und im Kochen, sondern mit Methylorange in der Kälte (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1520; 1905, Sörensen und Andersen, Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 217; 1906) arbeitet. Es liegt mithin kein Grund vor, das Natriumoxalat der Soda vorzuziehen; ob man die Substanz bei 100° oder bei 270° trocknet, macht doch gewiß keinen Unterschied in der Umständlichkeit des Verfahrens. Aber zur Kontrolle in zweifelhaften Fällen ist das Natriumoxalat in der Tat nach Lunges Versuchen sehr empfehlenswert (s. o.).

Zur Herstellung einer $n/_1$-Salzsäure verfährt man wie folgt.

Man verdünnt zunächst reine Salzsäure auf ca. 1,020 spez. Gewicht, so daß man eine „vorläufige" Säure erhält, welche etwas über die Normalstärke (36,47 g HCl pro Liter) enthält. Diese füllt man in eine Bürette und titriert damit eine frisch geglühte Probe chemisch reiner Soda vom Gewichte w (s. S. 126), wozu man x ccm Säure braucht. Wenn die Säure wirklich normal wäre, so müßte $x = \frac{w}{0,053}$ sein, was aber kaum eintreffen wird; vermutlich wird man weniger Säure brauchen. Man berechnet nun nach der obigen Formel, wieviel Kubikzentimeter wirkliche Normalsäure gebraucht werden sollten; diese Zahl y ist also $= \frac{w}{0,053}$, und x wird kleiner als y sein. Um nun zu erfahren, wie stark man die vorläufige Säure verdünnen muß, damit sie normal wird, setzen wir $u = \frac{1000\,x}{y}$. u ist dann die Zahl der Kubikzentimeter der vorläufigen Säure, welche man in den Mischzylinder einfüllt und durch Zusatz von reinem Wasser auf 1000 ccm bringt.

Wenn man brauchbare Normalnatronlauge vorrätig hat, kann man diese dazu benutzen, um durch eine völlig analoge Methode die vorläufige Säure zu untersuchen und auf Normalsäure zu bringen.

Die fertig gemischte Normalsäure muß nun aber jedenfalls durch Titrieren neuer Proben von erhitzter, reiner Soda darauf untersucht werden, ob sie völlig richtig, also $x = y$ ist. Eine weitere Kontrolle kann durch Bestimmung des Chlorgehaltes mittels Silbernitrat erfolgen. 10 ccm der Säure (= 0,3647 g HCl) sollen 1,4334 g AgCl ergeben.

Bei der Abwägung der Soda ist folgendes zu beachten. Um den Einfluß der Ablesungsfehler der Bürette möglichst zu verringern, soll man einerseits möglichst nahe an die volle Fassung der Bürette herangehen, andererseits aber nicht mehr als eine Bürettenfüllung verbrauchen. Werden z. B. für die Titration nur 20 ccm Säure verbraucht, so ist der Einfluß der Ablesungsfehler doppelt so groß, wie bei 40 ccm. Kommt man aber über 50 ccm hinaus, muß man also die Bürette nachfüllen, so hat man vier statt zwei Ablesungen; daher ist die Genauigkeit bei 60 ccm geringer als bei 40 ccm. Die ganze Bürettenfüllung von 50 ccm entspricht bei $n/_1$-Säure einem Gewichte von 2,65 g Soda. Man wird also jedenfalls über 2 g, aber nicht über 2,5 g Soda für jeden Einzelversuch abwägen.

Man gewinnt, wie gezeigt, nichts, wenn man die Sodamenge so groß nimmt, daß man mehr als eine Bürettenfüllung von 50 ccm verbraucht, weil dann die Ablesungsfehler sich verdoppeln. Noch weniger aber ist es anzuraten, in diesem Falle eine gewöhnliche Bürette von 100 ccm Inhalt anzuwenden, denn solche lassen sich nicht genauer als höchstens auf $^1/_5$ ccm einteilen, und dabei ist der Ablesungsfehler doppelt so groß wie bei den in $^1/_{10}$ ccm geteilten 50-ccm-Büretten. Doch könnte man, wenn sehr viele Analysen der Art auszuführen sind, „Kugelbüretten" nach Art der Lungeschen Kugelnitrometer (siehe den Abschnitt: „Gasvolumeter") anwenden, bei denen der obere Teil kugelförmig oder zylindrisch erweitert ist, und die genaue Teilung erst etwa bei 60 oder 70 ccm anfängt. Auf ähnlichem Prinzipe beruhen die Meßapparate von Bleier (S. 86).

Um sicher zu wissen, was die Resultate der Versuche bedeuten, berechne man aus jedem Einzelversuch einen Koeffizienten für die Normalsäure, indem man die für die abgewogene Soda der Theorie nach erforderliche Säuremenge berechnet und diese durch die wirklich verbrauchten Kubikzentimeter dividiert; der Quotient gibt die Zahl, mit der man die Resultate der Titrierung multiplizieren muß, um die vorhandene Menge Soda zu finden. Gesetzt z. B., man habe 2,5000 g Soda abgewogen und bei der Titration 47,00 ccm Säure verbraucht. Man hätte von einer ganz richtigen Säure $\frac{2,500}{0,053} = 47,17$ ccm brauchen müssen. Die Säure ist also ein wenig zu stark, und die Ablesungen müssen mit $\frac{47,17}{47,00} = 1,0036$ multipliziert werden, um sie auf richtige Normalsäure zurückzuführen.

Man übersehe ja nicht, daß alle Normallösungen nicht nur bei 15° eingestellt werden, sondern auch, wenn sie später bei einer von 15°

um mehr als 1—2° abweichenden Temperatur gebraucht werden, nach S. 73 dafür korrigiert werden müssen.

Um sich auf die Richtigkeit seiner Normalsäure wirklich verlassen zu können, muß man mindestens drei, besser aber vier Proben anstellen, bei denen die größten Abweichungen der wie oben berechneten Koeffizienten den Betrag von 0,0010 nicht übersteigen sollen, so daß das Mittel einen Maximalfehler von ± 0,0005 hat. Ein geübter Chemiker kann noch genauer arbeiten, aber über die Hälfte dieses Fehlers, also einen möglichen Irrtum von ± 0,025%, wird man schwerlich hinwegkommen, und ± 0,01% dürfte als die nur mit den höchsten wissenschaftlichen Vorsichtsmaßregeln, Beobachtungen durch Kathetometer usw. erreichbare Genauigkeit angesehen werden. Da nun bei jeder Benutzung der Normallösung wieder neue, kleine Fehler gemacht werden können, so ist unter allen Umständen die zweite Dezimalstelle der Prozente bei alkalimetrischen und acidimetrischen Operationen unsicher, und selbst die Richtigkeit der ersten Dezimalstelle, d. h. ein Tausendstel des Gesamtbetrages, nur bei sehr sorgfältiger Arbeit zu verbürgen. Analysen der Art auf mehr als zwei Dezimalstellen der Prozente auszurechnen, ist also ganz widersinnig.

In wissenschaftlichen Laboratorien begnügt man sich meist damit, eine Titrierflüssigkeit annähernd richtig darzustellen und die Ablesungen vermittels des wie oben ermittelten Koeffizienten zu berichtigen. In technischen Laboratorien, wo man einerseits große Mengen von Normallösungen auf einmal darstellt, andererseits die jedesmalige Berichtigung der Ablesungen zu viel Zeit braucht und Gelegenheit zu Irrtümern gibt, ist es unbedingt geboten, trotz etwas größerer Mühe die Lösungen so nahe richtigzustellen, daß eine Korrektur nicht mehr nötig ist. In den meisten Fällen wird es ausreichen, wenn die Abweichung von einer richtigen Normallösung nicht über ± 0,0003 beträgt, um sie vernachlässigen zu können.

Eine Reihe von Autoren (Moody, Journ. Amer. Chem. Soc. 73, 658; 1898, Roth, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 716; 1904, Raschig, ebenda S. 577; Acree und Brunel, Amer. Chem. Journ. 36, 117; 1906, Rebenstorff, Chem.-Ztg. 32, 99; 1908) bereiten Normalsalzsäure durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in reines Wasser bis zur Erreichung eines bestimmten Gewichtes. Raschig schlägt zu diesem Zwecke folgende Arbeitsmethode vor: In einen 100-ccm-Meßkolben füllt man ca. 90 ccm Wasser, stellt ein rechtwinklig gebogenes capillares Gaseinleitungsrohr ein, das bis auf den Boden reicht, und wägt nun genau auf der analytischen Wage. Dann setzt man den Kolben auf die eine Schale einer guten Tarierwage, welche Zentigramme anzeigt, verbindet das capillare Rohr mittels eines 30 cm langen, sehr feinen Gummischlauches mit der Waschflasche des Kippschen Chlorwasserstoffentwicklers (der mit nußgroßen Stücken Salmiak und mit konz. Schwefelsäure beschickt wird) und stellt das Gleichgewicht genau her. Der Schlauch muß oben frei hängen. Man leitet nun so lange Chlorwasserstoff ein, bis die Gewichtszunahme 3,7 g beträgt. Man entfernt den Schlauch, läßt abkühlen und wägt neuerdings auf der analytischen

Wage. Aus dem gefundenen Gewicht errechnet man das Volumen, auf das zu verdünnen ist, wenn man $n/_1$-Salzsäure erhalten will.

Hulett und Bonner (Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 390; 1909) wollen normale Salzsäurelösungen aus der „konstant siedenden" Säure, deren Zusammensetzung sie für verschiedene Drucke angeben, herstellen.

Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 4; 1900; **21**, 1511; 1902) empfiehlt, die Normalsäuren usw. auf Grund der spezifischen Gewichte herzustellen. Dieser Vorschlag wird wiederholt von Küster und Siedler, Küster und Münch (Chem. Ztg. **26**, 1055; 1902; Ber. **38**, 150; 1905); aber die von ihnen gegebenen Belege zeigen zu große Abweichungen von der wirklichen Stärke (auch bei den von ihnen als richtig angesehenen Fällen bis zu 0,2°/$_0$), als daß man diese Methode für genauere Zwecke empfehlen könnte. In Küsters logarithmischen Rechentafeln für Chemiker finden sich für diesen Zweck bestimmte, sehr bequeme Tabellen, die man zur ungefähren Einstellung von Normalflüssigkeiten sehr gut benutzen kann. Tabellen, die dem gleichen Zwecke dienen, sind von Worden und Motion (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 178; 1905) angegeben worden.

Zur Prüfung oder vorteilhafter zur raschen Kontrolle von Normallösungen könnten refraktometrische Bestimmungen (Wagner, Tabellen zum Eintauchrefraktometer) und elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen (s. a. Pleißner, Chem. Zentralbl. **1910**, 1, 564) angewendet werden. Auf gravimetrischem Wege geht Andrews (Chem. Zentralbl. **1915**, I, 800) vor.

Von anderen für die Einstellung von Normalsäuren und Normallaugen vorgeschlagenen Substanzen seien folgende erwähnt [1]).

Grandeau (Zeitschr. f. anal. Chem. **2**, 426; 1863), dann Pincus (ebenda **2**, 426; 1863), Fresenius (Quant. Anal., 7. Aufl., II, 194), Cowley (Zentralbl. **1906**, II, 1581) wollen Kalkspat (isländischen Doppelspat) verwenden, den sie als chemisch reines Calciumcarbonat ansehen, was aber keineswegs immer zutrifft. Thiele und Richter (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 486; 1900) fanden bei diesem Materiale Abweichungen von 0,2°/$_0$ vom wahren Werte. Sutton verwendet Calciumcarbonat, das man durch Glühen von reinem Calciumoxalat oder Calciumtartrat erhalten soll.

Metallisches Natrium verwenden Hartley (Zeitschr. f. anal. Chem. **12**, 89; 1873) und Neitzel (ebenda **32**, 422; 1893), metallisches Magnesium schlägt Vesterberg (Zeitschr. f. anal. Chem. **46**, 81; 1907), metallisches Silber Elvove (Chem. Zentralbl. **1910**, II, 335) vor.

Borax wird empfohlen von Salzer (Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 449; 1893), Rimbach und Worms (ebenda **35**, 338; **1896**; **36**, 688; 1897), Richmond (Chem. News **72**, 5; 1895), Perman und John (ebenda **71**, 296; 1895), Buchanan (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 1093;

---

[1]) Einige der nachstehenden Zitate sind der Abhandlung von Vanino und Seitter in Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 141; 1902 entnommen, die eine reichliche, aber keineswegs vollständige Aufzählung der Literatur über Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen enthält. Siehe auch North und Blakey (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 396; 1905).

1904) und Rupp (Chem. Ztg. 31, 97; 1907). In rein wässeriger Lösung verhält sich Borax als zweisäurige Base, die mit Methylorange titrierbar ist, während er bei Zusatz von Glycerin, Mannit oder Dulcit die Rolle einer zweibasischen Säure übernimmt, die mit Lauge und Phenolphthalein titriert werden kann.

Ammonchlorid wird angewendet von Reinitzer, Seyda und Weinig (Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 577; 1895; 39, 458; 1900; Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 204; 1892).

Ammonsulfat wendet Knublauch an (Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 165; 1882).

Auf jodometrischem Wege gehen vor: Mohr, Kjeldahl (ebenda 22, 327; 1883), Gröger (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 353 und 385; 1890), Fessel (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 23, 67; 1897; Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 449; 1904), Koefoed (Zeitschr. f. physiol. Chem. 69, 421; 1910) und Sander (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 192; 1914). Sie verwenden die Reaktion: $5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,J + 3\,H_2O + 6\,KCl$. Von Wichtigkeit ist, daß die Titration womöglich im gleichen Flüssigkeitsvolumen, z. B. 100 ccm, vorgenommen wird, zu dem 10 ccm 5%ige Kaliumjodidlösung, 2 ccm 2%ige Stärkelösung (mit Kochsalz gesättigt) und 2 ccm 4%ige Kaliumjodatlösung zugesetzt werden. Nach genau 2 Minuten wird die Titration des ausgeschiedenen Jods mit genau eingestellter $n/_{10}$-Thiosulfatlösung ausgeführt. v. Than schlug statt des Kaliumjodid-jodatgemisches Kaliumbijodat vor (Ann. 261, 358; 1891), das auch Meineke empfiehlt (Chem.-Ztg. 19, 2; 1895); Riegler nimmt reine Jodsäure (Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 308; 1896; 38, 250; 1899). Alle jodometrischen Methoden zur Einstellung von Normalsäuren und Laugen erheischen Umwege, auf denen die unvermeidlichen kleinen Fehler sich leicht zu größeren addieren, die die S. 131 als zulässig angegebenen Abweichungen übersteigen können. Sie besitzen indes den Vorteil des scharfen Umschlags und sind in der Form der Jodid-Jodatmethode besonders dort mit Vorteil anwendbar, wo es sich um die Titration sehr verdünnter Säuren (z. B. $n/_{10}$, $n/_{100}$) und schwacher Säuren, wie Essigsäure, Pikrinsäure u. dgl. handelt.

Feld (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 290, 1161; 1911) benützt zur Einstellung von Alkalilaugen Merocksches krystallisiertes Natriumthiosulfat, wobei nach Reaktion 2 doppelt soviel $n/_{10}$-Säure frei wird, als bei Reaktion 1 $n/_{10}$-Jodlösung verbraucht wurde:

1. $2\ Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaJ$.
2. $2\,Na_2S_2O_3 + 3\,HgCl_2 + 2\,H_2O = 4\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + (2\,Hg\,S \cdot HgCl_2)$.

Die Natriumthiosulfatlösung wird in die etwa 7%ige Sublimatlösung eingetragen, wenigstens 5 Minuten gewartet, hierauf wird 27%ige Ammonchloridlösung zugefügt und mit $n/_{10}$-Lauge und Methylorange die entstandene Säure zurücktitriert. Die Methode gibt sehr gute Resultate.

Quecksilberoxyd als Urtitersubstanz wird von Philip (Zeitschr. f. d. ges. Schießwesen 7, 109; 1912) von Rosenthaler und Abel-

mann (Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1166 und Zeitschr. f. anal. Chem. **57**, 98; 1918) vorgeschlagen. Incze (Zeitschr. f. anal. Chem. **56**, 177; 1917 und **57**, 176; 1918) bedient sich der gleichen Substanz, indem er mit Kaliumjodid Kaliumhydroxyd herstellt und dieses titriert.

Meade (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 12; 1901; Zeitschr. f. anal. Chem. **41**, 44; 1902) stellt Normalsäure durch Elektrolyse von Kupfervitriol her: ebenso schon früher Hart und Crossdale (Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 190; 1892; **33**, 455; 1894) und dann Kohn (Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 962; 1900). Nach Dauvé (Journ. Pharm. Chem. **16** [2] 65; 1902) sind mit dieser Methode keine guten Resultate zu erhalten.

Selbstverständlich kann man Normalsalzsäuren auf gewichtsanalytischem Wege, also durch Fällung mit Silbernitrat, einstellen, was oft genug vorgeschlagen worden ist. Bei sorgfältiger Ausführung beider Methoden läßt sich eine Übereinstimmung derselben auf 0,05%, zuweilen sogar auf 0,02% erzielen. Genauer als die Einstellung mit reiner Soda ist auch die Silberchloridfällung nicht.

Viel schwieriger ist es, bei Normalschwefelsäuren durch Fällung mit Bariumchlorid ebenso genaue Resultate zu erhalten, was mit der bekannten Schwierigkeit, ein absolut reines Bariumsulfat zu erzielen, zusammenhängt. Richardson (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 78; 1907) schlägt vor, Normalschwefelsäure mit Barythydrat unter Anwendung von Phenolphthalein genau zu neutralisieren, auf dem Wasserbade einzudampfen, und das Bariumsulfat nach dem Glühen zu wägen. Ähnliche Vorschläge sind von Wagner, Rinck und Schultze (Chem.-Ztg. **30**, 1181; 1906) gemacht worden.

Auch das Eindampfen der Säuren mit Ammoniak und Wägen des Ammoniumsalzes haben verschiedene Autoren empfohlen (siehe hierzu Maschhaupt (Chem. Zentralbl. **1906**, II, 358).

Morse und Chambers (Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 183; 1898) benutzen neutrales Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Natürlich kann man diese Reaktion auch gasvolumetrisch ausführen: Einen anderen gasvolumetrischen Weg mit Hilfe von Kaliumjodid, Kaliumjodat, Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd schlägt A. Baumann ein (Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 450; 1892).

Quincke (Zeitschr. f. anal. Chem. **61**, 1; 1892) benutzt die gasvolumetrische Messung des Sauerstoffs, der aus Ferrocyankalium und alkalischem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, während Rebenstorff (Chem. Zentralbl. **1906**, II, 908) die Messung des aus der Säure und Magnesiumspänen entwickelten Wasserstoffs zur Titerstellung empfiehlt.

Eine größere Anzahl von Verfahren verwendet als Ursubstanz eine sauer reagierende Verbindung, mit der demnach zunächst eine Normallauge eingestellt wird, worauf diese erst wieder zur Einstellung der Normalsäure benutzt wird.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist die Oxalsäure, deren Rolle als Ursubstanz namentlich von Mohr in seinem Lehrbuche eifrig verfochten worden ist. Es hat sich aber herausgestellt, daß es recht schwierig ist, eine von fremden Substanzen ganz freie Oxalsäure von bestimmtem Wassergehalte, wie er der Formel $C_2H_2O_4$, $2\,H_2O$ entspricht, herzustellen. Diese Schwierigkeit ist auch keineswegs durch den Vorschlag von Hampe (Chem. Ztg. 7, 73, 106; 1883) und Lehfeldt (Pharm. Ztg. 49, 146; 1904) überwunden worden, statt der krystallisierten Oxalsäure die (äußerst hygroskopische) wasserfreie Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, welche bei 100° sublimiert, anzuwenden. Auf die Wiedergabe der reichlichen Literatur über die Darstellung von reiner Oxalsäure[1]) wird verzichtet und nur die am meisten verbreitete Vorschrift von Cl. Winkler angeführt (Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 69). Man löst $^1/_2$ kg käufsche Oxalsäure im gleichen Gewicht siedender Salzsäure von 1,07 spez. Gewicht, stellt die dazu gebrauchte Porzellanschale in Eiswasser, läßt unter beständigem Umrühren auskrystallisieren, bringt das Krystallmehl auf einen mit Glaswolle verstopften Trichter, läßt abtropfen und deckt mehrmals mit Salzsäure nach. Dann löst man wieder in reiner, siedender Salzsäure, kühlt abermals unter Umrühren ab, deckt das abgetropfte Krystallwasser mit wenig kaltem Wasser und löst zum dritten Male, diesmal in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Das wie oben erhaltene Krystallmehl wird wieder gedeckt und noch zwei- bis dreimal derselben Behandlung unterworfen. Das Endprodukt überläßt man in einem kühlen Raume auf einer mehrmals gewechselten Unterlage der Trocknung. Es ist frei von Chlor und mineralischem Rückstand, ist aber noch nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen und muß deshalb vor der Anwendung entwässert werden. Dies geschieht am besten durch 5—6stündiges Trocknen bei 60° (bei 100° verflüchtigt sich ziemlich viel Oxalsäure). Die trockene Oxalsäure, deren Formel nun $C_2H_2O_4$ ist, muß natürlich in dichtschließenden Gläsern aufbewahrt werden; will man sie zur Titerstellung verwenden, so beschickt man mehrere Wägegläschen mit je etwa 0,2 g, trocknet nochmals im Luftbade mehrere Stunden bei 60—80°, läßt verschlossen erkalten und nimmt dann erst die genaue Wägung vor.

Für technische Laboratorien wird wohl diese ziemlich umständliche Reinigungsmethode meist zu unbequem sein; man kommt bestenfalls damit nicht weiter als mit dem viel leichter zugänglichen, reinen Natriumcarbonat. Winkler empfiehlt sie auch nur zur Urprüfung, nicht zur Darstellung von Normaloxalsäure. Die Urprüfung dabei wird natürlich zuerst mit einer Normalalkalilauge ausgeführt und mit dieser erst wieder die Normalsäure gestellt, was für die eigentliche Alkalimetrie den Nachteil hat, daß bei der Übertragung von dem Normalalkali zur Normalsäure unvermeidliche kleine Unsicherheiten entstehen, deren Betrag unbedingt größer als bei der direkten Prüfung der Normalsäure mit Natriumcarbonat ist.

[1]) Zusammenstellung der Literatur bei Vanino und Seitter (Zeitschr. f. analyt. Chemie 41, 156; 1902).

Jedenfalls muß man dabei eine kohlensäurefreie Normallauge verwenden oder aber längere Zeit damit (nicht in einem Glasgefäße!) kochen, erkalten lassen und erst dann austitrieren. Oder aber man arbeitet mit Barytlösung, die man aber nur sehr schwierig auf genaue Äquivalente einstellen kann (s. u.).

Statt der Oxalsäure glaubten viele deren saures Salz, das Kaliumtetroxalat, mit größerer Sicherheit als Ursubstanz für die Alkalimetrie (und Permanganattitrierung) verwenden zu können. Das krystallisierte Salz hat die Formel: KHC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2 H_2O$; es ist schon 1856 von Kraut (Ann. 126, 629; 1863), dann später besonders von Ulbricht und Meißl (Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 350; 1887; weitere Literatur darüber ebenda 41, 161; 1902) vorgeschlagen worden und wurde auch von Meineke (Chem. Ztg. 19, 2; 1895) als sehr brauchbar hingestellt, während Wells (Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 453; 1893), Hinmann (ebenda 33, 456; 1894) und Dupré und Kupffer (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 352; 1902) davor warnen. Selbstverständlich wird es ebenfalls mit Lackmus oder besser Phenolphthalein als Indicatoren verwendet, wobei man ebenso wie bei freier Oxalsäure auf den Kohlensäuregehalt der Lauge Rücksicht nehmen muß (S. 109). Sehr empfohlen wird es von Julius Wagner (V. Int. Kongreß f. angew. Chem., Berlin 1903), der, im Gegensatz zu Meineke, das Salz, nicht über Schwefelsäure, sondern zwischen Filtrierpapier abgetrocknet, im lufttrockenen Zustande verwendet. Man soll es ohne die leicht vorkommende Beimengung von Bioxalat erhalten, wenn man 1 Mol. neutrales Oxalat in Wasser auflöst und zu einer Lösung von etwas über 3 Mol. Oxalsäure so hinzugießt, daß beim Mischen stets überschüssige Oxalsäure vorhanden ist, dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nochmals umkrystallisiert. Man stellt damit (nach direkter Mitteilung) unter Anwendung von Phenolphthalein Barytwasser und mit diesem wieder die Normalsäure ein. Ebenso empfiehlt es Kühling (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 1030; 1903, ferner Chem. Ztg. 28, 596, 612, 752; 1904). Die von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 227; 1904) durchgeführte Nachprüfung hat ergeben, daß weder das nach Wagner, noch das nach Kühlings Vorschrift dargestellte Kaliumtetroxalat die Eigenschaften einer zuverlässigen Ursubstanz für Alkalimetrie (oder Oxydimetrie) erfüllt, da es nicht gelingt, das Salz mit konstantem, der obigen Formel entsprechenden Wassergehalte darzustellen (s. a. Lunge, Chem. Ztg. 28, 701; 1904).

Gegen die Oxalsäure, das Kaliumtetroxalat und alle übrigen, nur mit Phenolphthalein zu titrierenden Ursubstanzen (wozu auch das Kaliumbijodat, der Weinstein usw. gehören) als Grundlagen der Alkalimetrie und Acidimetrie muß man sich überhaupt grundsätzlich in allen Fällen erklären, in denen die Normalflüssigkeiten später mit Methylorange als Indicator verwendet werden sollen; vgl. S. 91.

Saures phthalsaures Kalium, das sich als einbasische Säure verhält, wird von Dodge (Chem. Zentralbl. 1915, I, 1017) vorgeschlagen.

Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäure, Benzoesäure und deren Anhydrid werden von Phelps und seinen Mitarbeitern (Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 361; 1907; 59, 114; 1908) als Urtitersubstanzen der Alkalimetrie empfohlen. Ihre Titration kann nur mit Phenolphthalein als Indicator durchgeführt werden.

Pikrinsäure ist von Sander (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 192; 1914) empfohlen worden. Da sie sehr schwer löslich in Wasser ist (es können höchstens $n/_{25}$-Lösungen hergestellt werden) und ihre Urprüfung mittels Nitronacetat nicht genau genug durchzuführen ist, bietet diese Substanz keinerlei Vorteile als Urtitersubstanz (s. a. Pfeiffer, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 383; 1914).

Das Kaliumbijodat ist auch als Ursubstanz für direkte Einstellung von Normalnatron empfohlen worden, namentlich sehr warm von Meineke (Chem. Ztg. 19, 2; 1895) und von E. Crato (Maßanalytische Tafel, Sonderabzug).

Nach Versuchen von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 225; 1904) ist das Kaliumbijodat als alkalimetrische Ursubstanz mit Methylorange nicht besonders gut zu gebrauchen, da es einen etwas zu geringen Wirkungswert zeigt. Mit Phenolphthalein erhält man den richtigen Wirkungswert, falls man ein besonders gereinigtes Salz anwendet; man muß dabei die Natronlauge kochend titrieren, ohne aber sehr gut übereinstimmende Werte zu erhalten. Mit Barytlösung kann in der Kälte titriert werden. Das aus renommierten Handlungen bezogene Salz ist nicht immer, wie Meineke behauptet, „analytisch rein", sondern es muß erst weiter gereinigt und dann erst durch Vergleichung mit einer auf Soda gestellten Säure und Lauge auf wirkliche Reinheit untersucht werden. Zum gleichen Ergebnis, daß das käufliche und „chemisch reine" Bijodat oft keineswegs der Formel $KH(JO_3)_2$ entspricht und daß seine Trocknung in der von Meineke empfohlenen Form nicht angeht, kommt Wagner (Maßanalytische Studien, S. 60).

Weinstein wird von A. Bornträger (Chem. Ztg. 5, 519; 1881; Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 333; 1886; 31, 56, 1892 und 33, 713; 1894) als Ursubstanz empfohlen; es scheint in italienischen Versuchsstationen angewendet zu werden. Gegen diesen Körper spricht die schwach saure Natur der Weinsäure, welche die Umschläge damit unscharf macht. Jedenfalls ist nicht einzusehen, was er vor der Soda voraushaben soll.

Kaliumbichromat empfiehlt Richter (Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 205; 1882; vgl. auch Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, 84; 1893) als eine angeblich rein darzustellende Substanz; aber selbst, wenn dem so wäre, so sprechen doch die schwach saure Natur der Chromsäure und der Übergang aus einer Nuance von Gelb in eine andere, mehr rötliche gegen seine Anwendung in der Alkalimetrie. Nach den Feststellungen von Bruhns (Journ. f. prakt. Chem. [2] 93, 95; 1916) ist das Kaliumbichromat als Urtitersubstanz für acidimetrische Untersuchungen unbrauchbar.

Stärke der Normalsäuren.

In Fabriken verwendet man für die Betriebsanalysen und für viele Laboratoriumszwecke $n/_1$-Säure, bei der die Umschläge der Farbe des Indicators unter allen Umständen sehr deutlich sind. Man nimmt dann entsprechend mehr Substanz zur Analyse und kann auch mit weniger genauen Wagen und Meßgeräten für die Praxis genügende Genauigkeit erlangen. Oft aber muß man doch im Laboratorium feiner arbeiten und hat dann die Wahl zwischen $n/_2$-, $n/_5$- und $n/_{10}$-Säure. Man stellt diese am einfachsten durch entsprechende Verdünnung von $n/_1$-Säure her, muß aber unbedingt die fertige Säure nach S. 130 auf ihre Richtigkeit kontrollieren, wobei man für $n/_2$-Säure etwa 1,00 bis 1,25 g, für $n/_5$-Säure 0,4 bis 0,5 g, für $n/_{10}$-Säure 0,2 bis 0,25 g Soda abwägt. Um nicht eine zu große Anzahl von Normalflüssigkeiten zu haben (was auch zu Verwechslungen führen kann), wird man wohl meist neben der $n/_1$-Säure nur noch eine andere führen, wozu dann die $n/_5$-Säure am meisten zu empfehlen ist. Die $n/_2$-Säure gewährt gegenüber der $n/_1$-Säure noch nicht genügenden Vorteil. Andererseits ist die $n/_{10}$-Säure allzu verdünnt; man braucht doch, um den Farbenumschlag des Indicators sicher zu beurteilen, mindestens zwei Tropfen davon, kommt also gar nicht weiter damit als mit einer $n/_5$-Säure, von der man nur einen Tropfen für denselben Zweck braucht. Wer aber nicht auf einen Tropfen, d. i. doch 0,02 bis 0,03 ccm, genau titrieren und ablesen kann, der ist überhaupt kein Chemiker, wird also besser mit verdünnten Normallösungen gar nicht arbeiten. Für einen Chemiker ist aber ein Tropfen $n/_5$-Säure schon die Grenze dessen, was die Empfindlichkeit der Indicatoren, sowie die anderen Quellen von Ungenauigkeiten als zuverlässiges Mehr oder Weniger erscheinen lassen; es ist also die anscheinend größere Genauigkeit der $n/_{10}$-Lösung ganz illusorisch, denn bei dieser wird man doch nicht auf einen, sondern nur auf zwei Tropfen sichergehen können, und man hat dabei den Übelstand in den Kauf zu nehmen, daß man weit öfter die Bürette neu füllen muß, was die Ablesungsfehler verdoppelt (vgl. S. 130).

Man bereitet in Fabriken meist eine größere Menge von Normalsäure, etwa den Inhalt eines Säureballons, d. h. 50 bis 60 l. Selbstverständlich muß man sie für den Laboratoriumsgebrauch in kleinere Gefäße, Glasstöpselflaschen von höchstens 5 Liter, umfüllen, was am besten gleich von vornherein geschieht. Wenn man aber nicht so viele kleinere Gefäße vorrätig oder keinen Raum dafür hat und den Inhalt des großen Ballons nur nach und nach abfüllt, so versäume man nicht, diesen gut zu verschließen, und vor jeder neuen Abfüllung gründlich durchzuschütteln, aus dem S. 85 angegebenen Grunde. Unbedingt notwendig ist es auch, die kleineren Gefäße mindestens einmal täglich vor Beginn der Arbeit gut umzuschütteln, da Wasser in den oberen leeren Teil der Flasche abdunsten und sich dort kondensieren kann.

Der Wert von Normalsäuren ist folgender für je 1 ccm $n/_1$-, $n/_2$- und $n/_5$-Säure in Gramm des zu bestimmenden Körpers:

	1/1	1/2	1/5
Kalihydrat	0,05611	0,02805	0,01122
Kaliumoxyd	0,04710	0,02355	0,00942
Kaliumcarbonat	0,06910	0,03455	0,01382
Natriumhydrat	0,04001	0,02000	0,00800
Natriumoxyd	0,03100	0,01550	0,00620
Natriumcarbonat	0,05300	0,02650	0,01060
Bariumhydrat	0,08570	0,04285	0,01716
Bariumcarbonat	0,09869	0,04934	0,01974
Strontiumhydrat	0,06082	0,03041	0,01216
Strontiumcarbonat	0,07382	0,03691	0,01476
Calciumhydrat	0,03705	0,01852	0,00741
Calciumoxyd	0,02804	0,01402	0,00561
Calciumcarbonat	0,05004	0,02502	0,01001
Magnesia, MgO	0,02016	0,01008	0,00403
Magnesiumcarbonat	0,04216	0,02108	0,00843

Normaloxalsäure.

Obgleich diese für die Alkalimetrie ganz überflüssig, bei Anwendung von Methylorange übrigens gar nicht anwendbar ist und selbst bei der Bestimmung von ätzenden Erdalkalien neben den Carbonaten vollkommen durch Salzsäure ersetzt werden kann (Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 18, 127; 1898; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 41; 1897), so mag ihre Darstellung hier doch angeführt werden, weil einige Chemiker immer noch an ihr festhalten, und sie für einige wenige andere Zwecke (z. B. Untersuchung von Weldonschlamm) erforderlich ist.

Man könnte sie einfach durch Auflösen von 63,018 g chemisch reiner krystallisierter Oxalsäure im Liter für $n/_1$-Säure oder entsprechend geringeren Mengen für schwächere Normalsäuren herstellen; aber da die Herstellung von absolut reiner und trockener Oxalsäure nach S. 135 höchst umständlich ist, so empfahl auch Cl. Winkler, der die letztere als Ursubstanz festhielt, die für den praktischen Gebrauch bestimmten Normaloxalsäuren aus gewöhnlicher „reiner" Oxalsäure ungefähr herzustellen und den genauen Titer durch wirklich richtiges Normalalkali zu ermitteln.

Bei der Anwendung von Oxalsäure kann man von Indicatoren nur die sehr schwach sauren brauchen, also Lackmus und noch besser Phenolphthalein. Die Lösungen sind nicht sehr haltbar, um so weniger, je verdünnter sie sind. Sie zersetzen sich selbst in verschlossenen Flaschen allmählich, selbst bei Aufbewahrung im Dunkeln, aber schneller am Lichte. Konzentriertere Lösungen ($n/_1$) von Oxalsäure halten sich immerhin einige Zeit; wenn man sie sterilisiert hat, lassen sie sich nach H. Beck (Inauguraldissertation, Jena 1902) im Dunkeln einige Jahre ohne Veränderung aufbewahren. Die sehr verdünnten Lösungen ($n/_{100}$), wie sie in der Wasseranalyse zur Bestimmung der „organischen Substanz" gebraucht werden, halten sich nur ganz kurze Zeit und müssen jedesmal frisch bereitet werden. Eine Nachprüfung des Titers kann

natürlich immer leicht durch Normalnatron erfolgen, wobei man Lackmus oder Phenolphthalein anwenden und für genauere Arbeit mit geringerem Überschuß der Lauge kochen, dann aber schnell abkühlen und kalt zurücktitrieren muß, um den Kohlensäuregehalt der Natronlauge unschädlich zu machen (vgl. S. 106 und 109).

Normallaugen.

Als Normalalkali wird verwendet: Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Barythydrat, am meisten das erste. Der einzige für das teure Kali anzuführende Grund ist der, daß es das Glas etwas weniger als das Natron angreife, was allerdings bei gleicher prozentischer Konzentration, aber kaum bei der gleichen Molkonzentration der Fall zu sein scheint (vgl. Lunge und Millberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 10, 398; 1897).

Ammoniak ist für Normallaugen empfohlen worden, weil es weniger leicht Kohlensäure aus der Luft anziehe und das Glas nicht angreife. Aber diesen Vorteilen (von denen der erste doch nur im relativen Maße vorhanden ist) steht der große Nachteil der Veränderlichkeit durch Abdunsten von NH_3 entgegen. Selbst $n/_2$- und $n/_5$-Lösungen sind diesem so stark ausgesetzt, daß sie nicht irgend längere Zeit ohne Kontrolle gebraucht werden können; keinesfalls darf man sie in einer nicht ganz dicht verschlossenen Bürette auch nur kurze Zeit stehen lassen.

Barytlösung kann man, da sie bei Einwirkung der Luftkohlensäure einen Niederschlag von Bariumcarbonat gibt, nur mit allen den bekannten Kautelen gegen diese Reaktion verwenden. Sie ist nur schwierig auf bestimmte Normalität zu stellen und noch schwieriger so zu erhalten, muß also immer mit einem Reduktionskoeffizienten verwendet werden. Diesen Schattenseiten stehen nur in bestimmten Fällen genügende Vorteile gegenüber, vor allem beim Titrieren von schwachen Säuren mit Phenolphthalein, wobei allerdings Barytlösung sich am besten bewährt, da sie, im Gegensatz zu Natron- oder Kalilauge, leicht relativ frei von Kohlensäure zu erhalten ist. Wo dies nicht in Betracht kommt, also unter allen Umständen bei Anwendung von Methylorange, hat ihre Anwendung gar keinen Sinn.

Normalnatronlauge. Für technische Laboratorien und sogar für die meisten wissenschaftlichen Zwecke kann man ohne weiteres das käufliche, weiße Ätznatron anwenden, dessen unbedeutende Verunreinigung mit Chlorid, Sulfat, Silicat und Aluminat höchst selten in Betracht kommt. Jedenfalls genügt das mit Alkohol gereinigte Ätznatron in Stangen. Das teure, aus Natrium bereitete Produkt enthält nicht nur Natriumcarbonat, sondern gibt zuweilen beim Auflösen sogar einen flockigen Rückstand, der allerdings viel häufiger bei dem gewöhnlichen Ätznatron vorkommt. Man verwendet am besten eine Sorte des letzteren, die sich in Wasser klar löst, andernfalls muß man die Lösung absetzen lassen und nur das Klare verwenden.

☛ Um $n/_1$-Natron darzustellen, sucht man von bestem, weißen Ätznatron des Handels (am besten ist meist das aus Ammoniaksoda

bereitete) klar durchsichtige Stücke heraus, befreit sie von etwa am Rande vorhandenen trüben Stellen durch Abschaben und wägt davon 50 g pro Liter ab. Dies löst man auf, bringt auf die Marke des Literkolbens und titriert nun 50 ccm dieser provisorischen Lauge mit einer nach S. 129 richtig gestellten Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange bis zum Auftreten der bräunlichen Neutralfarbe (S. 98). Man wird mehr als 50 ccm Säure brauchen; nennen wir die verbrauchte Menge ccm: n. Wir finden nun die Zahl der Kubikzentimeter unserer provisorischen Lauge, welche man mit reinem Wasser auf ein Liter verdünnen muß, um richtiges $n/_1$-Natron zu erhalten, durch den Ausdruck: $\frac{50000}{n}$.

Selbstverständlich muß die so hergestellte Lauge von neuem auf ihre Richtigkeit geprüft werden; ebenso selbstverständlich kann man in genau analoger Weise schwächere als $n/_1$-Laugen darstellen.

Bekanntlich darf man kaustische Natronlauge nicht in Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahren, da dieser bald im Halse der Flasche festwächst. Schon gutes Bestreichen mit Paraffin oder Vaselin (nicht zu viel!) hilft dagegen. Andere umbinden den Glasstöpsel mit Bindfaden oder stecken ihn in einen weiten Kautschukschlauch oder nehmen gleich einen Kautschukstopfen. Korkstopfen sind nicht brauchbar, da sie bald mürbe werden und Bruchstücke davon in die Lauge fallen. Von Michel (Chem. Ztg. **37**, **634**; 1913) sind Stopfen aus Phosphorbronze, Reinnickel oder Silber resp. versilberte Stopfen aus Phosphorbronze vorgeschlagen worden.

Es ist nicht rätlich, sehr große Mengen von Normalnatronlauge auf einmal für längeren Gebrauch darzustellen, da das Glas der Gefäße doch dadurch allmählich angegriffen wird, und der Titer der Lauge sich dabei ein wenig verändern wird. Wenn man Lackmus oder Phenolphthalein anwendet, so muß man, um irgend genauere Resultate zu erhalten, schon von vornherein die Lauge kohlensäurefrei machen und später im Gebrauche, namentlich auch in der Bürette selbst, fortwährend gegen Anziehung von Kohlendioxyd schützen, wie auf S. 142 beschrieben.

Zu diesem Zwecke wird u. a. vorgeschlagen, man solle die Natron- oder Kalilauge mit Kalkmilch kochen, bis eine filtrierte Probe beim Eingießen in verdünnte Salzsäure keine Kohlensäureentwicklung mehr zeigt. Dieses Verfahren reicht aber nicht aus, um das Carbonat vollständig zu entfernen. Durch die von Küster vorgeschlagene Methode (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 134; 1897), nämlich Auflösen von Natrium in siedendem Alkohol, Vertreiben des Alkohols durch kohlensäurefreies Wasser und Verdünnen mit ebensolchem auf Normalstärke, wird man allerdings eher zum Ziele kommen, aber dieses umständliche und teure Verfahren wird in technischen Laboratorien kaum Eingang finden. Auch auf diesem Wege sind beim Titrieren in der Kälte und in der Wärme bei Anwendung von Phenolphthalein nur dann identische Resultate zu erzielen, wenn auch die Salzsäure mit kohlensäurefreiem (ausgekochtem) Wasser dargestellt worden ist. Eine weitere Dar-

stellungsweise von reinem, kohlensäurefreien Natriumhydroxyd ist ebenfalls von Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 474; 1904) angegeben worden. In eine große (ca. 50 cm im Durchmesser haltende) Schale wird Wasser eingefüllt, in die Mitte eine weithalsige Flasche aus Platin, Silber oder Nickel von 500 bis 1000 ccm Inhalt eingestellt und darüber ein Trichter aus Nickeldrahtnetz, in dem metallisches Natrium eingefüllt wird, gebogen. Die Spitze des Trichters befindet sich etwas über der Flaschenöffnung. Über das Ganze wird eine Glasglocke von kleinerem Durchmesser als die Schale gestellt, wobei untergelegte Glasstäbe verhindern, daß der Schluß zu fest ist. Die Reaktion beginnt sofort, das konzentrierte, ca. 40%ige NaOH tropft in die Flasche. Auf dem Trichter bleiben die Verunreinigungen zurück. Beobachtete Explosionen des Apparates werden von Harpf und Fleißner (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 534; 1906) auf Knallgasexplosionen, von Küster (ebenda 1, 535; 1906) auf Explosionen von Kohlenwasserstoffen im Inneren des Natriums zurückgeführt.

Weitere Angaben über die Darstellung von Normalnatronlauge aus metallischem Natrium finden sich bei Bousfield und Lowry (Phil. Trans. 204, 253; 1905). Eine praktisch kohlensäurefreie Lauge läßt sich nach Cowles (Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1192; 1908) durch Auflösen von 50 g gewöhnlichem Ätznatron in 50 ccm destilliertem Wasser und mehrstündigem Stehenlassen in verschlossener Flasche darstellen. Die Verunreinigungen bleiben ungelöst und die klare Lauge wird zur nötigen Stärke mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Jorrissen und Izu (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 726; 1910) beschreiben einen Elektrolysierapparat auf Basis der Quecksilber-Alkalichloridelektrolyse, der die Herstellung konzentrierter, carbonatfreier Laugen erlaubt.

Die Herstellung einer kohlensäurefreien Lauge nützt übrigens gar nichts, wenn man nicht bei ihrem Gebrauche die Wiederaufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft sorgfältig verhindert, also z. B. die Flüssigkeiten stets mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser herstellt und verdünnt, möglichst bei Luftabschluß titriert und vor allem auch die Bürette und Standflasche gegen Aufnahme von Kohlendioxyd schützt. Die schon von Mohr angegebene und überall (bei Fresenius, Winkler, Treadwell usw.) wiederholte Vorschrift für letzteres lautet dahin: man solle die Vorratsflasche mit einem dreifach durchbohrten Stopfen schließen; die eine Bohrung nimmt ein nach außen offenes Natronkalkrohr auf, die zweite ist mit der oberen Mündung der Bürette, die dritte mittels eines vom Boden der Flasche ausgehenden Heberrohres und eines T-Stückes mit dem unteren Teil der Bürette über dem Quetschhahn verbunden. Diese Einrichtung ist aber recht bedenklich, denn sie wird zwar das Kohlendioxyd abhalten, erschwert oder verhindert aber das infolge der Wasserverdunstung oder Kondensation im oberen Teile der Standflasche unbedingt nötige tägliche Umschütteln der letzteren. Ganz und gar trifft dies zu, wenn man die betreffenden Verbindungen, wie es für andere Fälle ja vorzuziehen ist, soweit wie irgend möglich aus Glasröhren und daher starr herstellt; nimmt man statt dessen lange Kautschukschläuche, so führen diese

bei der dauernden Berührung mit der kaustischen Lauge zur Verunreinigung der letzteren, namentlich durch Vulkanisierungs-Schwefel. Man wird also besser die Vorratsflasche, ebenso wie die Bürette, mit einem Natronkalkrohr verschließen, aber beide nicht fest verbinden, sondern die Bürette nach Umschütteln der Flasche in gewöhnlicher Weise von oben her füllen; die hierbei eintretende, nur sekundenlange Berührung der Lauge mit Luft-Kohlendioxyd wird keinen merklichen Fehler, jedenfalls einen geringeren als die oben erwähnten einer festen Verbindung verursachen, die freilich bei Barytlösung kaum zu entbehren ist.

Manche (z. B. F. Glaser, Indicatoren, 1901, S. 28) behaupten, die gewöhnliche, geringe Verunreinigung der Ätzlauge durch Kohlensäure und die weitere Aufnahme von solcher aus der Luft führe selbst bei Lackmus und Phenolphthalein zu keinen merklichen Fehlern und könne ungescheut vernachlässigt werden. Dem widerspricht Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 200; 1904) auf Grund von sehr zahlreichen Erfahrungen auf das entschiedenste. So verbrauchten in einer Serie von Beobachtungen 25 ccm einer $n/_5$-Salzsäure, titriert mit einer aus ganz reinem Ätznatron (hergestellt aus Natrium) bereiteten $n/_5$-Lauge, bei Anwendung von Methylorange dreimal genau 25,00, bei Phenolphthalein (kalt titriert) in 6 Versuchen im Minimum 25,54, im Maximum 25,63, Durchschnitt 25,59 ccm, also 2,32% zu viel. In einer anderen Serie mit neuen Normalflüssigkeiten war der Koeffizient der Lauge bei Methylorange in 3 Versuchen 1,0006 bis 1,0008, bei Phenolphthalein in 5 Versuchen 0,9799 bis 0,9804, also bei letzterem auch wieder über 2% zu schwach, weil dabei nach Austreibung der Hälfte der Kohlensäure und Entstehung von $NaHCO_3$ schon der Farbenumschlag eintritt.

Nur bei gröberen Arbeiten mit Lackmus oder Phenolphthalein ist also die vollständige Abhaltung des Kohlendioxyds nicht nötig, und bei feineren wird sie durch Anwendung von Methylorange vollkommen unnötig gemacht. Man könnte sogar daran denken, bei diesem Indicator die Natronlauge durch eine normale Lösung von Natriumcarbonat zu ersetzen, die man einfach durch Auflösen einer abgewogenen Menge (53,00 g für 1 l $n/_1$-Lösung) bei 15° herstellt. Doch ist dies nicht zu empfehlen, weil das Natriumcarbonat (das übrigens aus dem Glase bei längerer Wirkung auch in der Kälte ein wenig Alkali aufnimmt) an den Bürettenspitzen, Flaschenhälsen u. dgl. herauswittert, was ohne fortwährende Aufmerksamkeit in dieser Beziehung zu schlimmen Irrtümern führen kann.

Will man doch statt Natronlauge sich der Kalilauge bedienen, so wird man natürlich ganz, wie für Natron beschrieben, verfahren, nur eine größere Menge von Kalihydrat auflösen, entsprechend dem höheren Atomgewicht des Kaliums und den meist vorhandenen größeren Verunreinigungen des käuflichen Kalihydrats.

Barytlösung wird meist nur von empirischer Stärke dargestellt. Für eine ungefähr $n/_{10}$-Lösung bringt man 20 g krystallisiertes, gepulvertes Barythydrat in einer Flasche mit 1 l destilliertem Wasser zusammen, läßt zum Absetzen des Bariumcarbonats 2 bis 3 Tage stehen, hebert die klare Lösung in eine andere, mit kohlendioxydfreier Luft

gefüllte Flasche über, verbindet sofort mit der Bürette und verschließt mit einem Natronkalkrohr.

Der analytische Wert von Normallösungen von Alkalien ist für $n/_1 - n/_2 - n/_5 - n/_{10}$-Lauge ausgedrückt in Gramm pro Kubikzentimeter der Lauge:

	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_2$
Salzsäure [1]	0,03647	0,01823	0,00729
Salpetersäure [1]	0,06302	0,03151	0,01260
Schwefelsäure [1]	0,04904	0,02452	0,00981
Phosphorsäure [2]			
a) mit Methylorange, berechnet als H_3PO_4	0,09806	0,04903	0,01961
P_2O_5	0,07104	0,03552	0,01421
b) mit Phenolphthalein, berechnet als H_3PO_4	0,04903	0,02452	0,00981
P_2O_5	0,03552	0,01776	0,00710
Wasserfreie Oxalsäure	0,04501	0,02251	0,00900
Kryst. Oxalsäure $(COOH)_2.2H_2O$	0,06302	0,03151	0,01260

Oxydimetrie.

Permanganatlösung.

Hierunter (oder unter dem Namen „Chamäleon") versteht man eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche stets zu Oxydationswirkungen gebraucht wird, wobei das $KMnO_4$ in saurer Lösung fünf Achtel seines Sauerstoffs abgibt, nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\ O + 3\,H_2O.$$

Eine $n/_1$-Lösung wäre nach der S. 124 gegebenen Erklärung eine solche, die pro Kubikzentimeter 0,008 g Sauerstoff abgibt, und die man durch Auflösen von 31,606 g reinen Kaliumpermanganats zu einem Liter erhalten würde. Da jedoch wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes eine so starke Lösung nicht ohne Gefahr des Auskrystallisierens bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden kann, so verwendet man nie stärkere als $n/_2$-Lösung, sehr häufig aber viel schwächere: $n/_{10}$-, $n/_{20}$-, $n/_{50}$- oder sogar $n/_{100}$-Permanganat. Dies ist auch im vorliegenden Falle ganz gut tunlich, da hierzu kein fremder Indicator nötig ist, d. h. kein besonders zugesetzter Farbstoff, der durch einen Farbenumschlag die Beendigung der Reaktion zeigt.

Beim Permanganat aber ist das Anion MnO_4' selbst gefärbt, gleichgültig, ob das entsprechende positive Ion $H^·$ oder $K^·$ usw. ist, und zwar ist diese Färbung eine sehr intensive. Solange das Ion MnO_4' durch die oben angeführte Reaktion zerstört und in andere, farblose Ionen übergeführt wird, wird die Flüssigkeit natürlich farblos bleiben oder wird nur diejenige schwache Färbung annehmen, welche durch die

[1]) Gegenüber allen Indicatoren.
[2]) Vgl. S. 102 u. 109.

Entstehung von Ionen aus den anderen, an den Reaktionen statthabenden Substanzen verursacht wird, z. B. diejenige des dreiwertigen Eisenions aus dem zweiwertigen. Diese Färbungen sind aber in den Fällen, wo Permanganat angewendet wird, in verdünnten Lösungen äußerst wenig intensiv und verschwinden ganz gegenüber derjenigen der MnO_4'-Ionen. Sobald also nur ein Tropfen einer $n/_{100}$-Permanganatlösung auf 100 und mehr Kubikzentimeter Wasser im Überschuß ist, tritt die intensiv violettrote, in kleinen Mengen rosarote Färbung des Permanganats auf und zeigt die Beendigung der Reaktion.

Bei Permanganat wird man also stärkere Normallösungen (bis einschließlich $n/_2$-Lösungen) hauptsächlich aus dem Grunde anwenden, weil in der Mehrzahl der Fälle sonst eine sehr unbequem große Menge der Lösung zur Titration verbraucht werden würde. Es gibt aber doch noch einen anderen Grund, weshalb man nur gezwungenerweise mit sehr schwachen Permanganatlösungen arbeitet oder arbeiten sollte. Das Permanganat wirkt nämlich auf die selbst in dem gewöhnlichen destillierten Wasser enthaltenen Verunreinigungen ein und verliert dadurch von seinem Oxydationswert. Der Titer einer in der Kälte frisch bereiteten Permanganatlösung ändert sich infolge Umsetzungen innerhalb der Lösung während einiger Tage, um nach Ablauf von ungefähr acht Tagen konstant zu bleiben. Diese Alterungsfrist kann indes wesentlich abgekürzt und es können sofort beständige Permanganatlösungen erhalten werden, wenn man diese zwei Stunden am Rückflußkühler kocht. Solche Lösungen sind sofort konstant. Verdünntere Lösungen werden aus konzentrierteren Lösungen mit Wasser hergestellt, das mit soviel Permanganat versetzt wurde, daß nach mehrstündigem Kochen noch eine schwache Rosafärbung bleibt. Ausgeschiedener Braunstein wird vor der Titerstellung durch Abseihen über ein mit Säure ausgekochtes und neutral gewaschenes Asbest- oder Glaswollefilter zurückgehalten. Man mache es sich zum Grundsatz, entweder nur gekochte oder mindestens acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur belassene Permanganatlösungen zur Titerstellung zu bringen und schwächere als $n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösungen nicht auf Vorrat zu halten. $n/_{20}$-, $n/_{50}$- oder $n/_{100}$-Lösungen werden mit angerötetem, gekochtem Wasser (s. o.) aus stärkeren Lösungen für sofortige Verwendung hergestellt.

Solange man obige Umstände nicht genügend erkannt und gewürdigt hatte, galt die Permanganatlösung für sehr unbeständig und einer oftmaligen Nachprüfung bedürftig — ganz abgesehen von der weit hinter der Gegenwart zurückliegenden Zeit, wo man dazu nicht das damals kaum zugängliche, krystallisierte reine Kaliumpermanganat, sondern rohe, manganathaltige und Braunstein ausscheidende Lösungen verwendete. Heute ist dies eben anders, und wenn die Permanganatlösung vor Verdunstung, Staub und reduzierenden Dämpfen usw. geschützt wird, so liegt kein Grund vor, warum sie nicht haltbar sein sollte. Immerhin ist eine Nachprüfung nach längeren Zeiträumen hier wie bei jeder Normallösung der Sicherheit wegen durchaus erforderlich, da man doch nie genau wissen kann, ob nicht durch Anhäufung einer nicht sichtbaren Quelle kleiner Fehler schließlich ein Fehler von

merklichem Betrage herauskommt. Unter dieser Bedingung liegt kein Grund vor, warum man, wie das früher vorgeschrieben wurde, das Permanganat auf einen beliebigen, empirisch gefundenen Titer stellen soll, der die jedesmalige Anwendung eines Umrechnungskoeffizienten erfordert, vielmehr kann man hier, genau wie bei Normalsäure, Jodlösung u. dgl. Normallösungen nach äquivalenten Verhältnissen herstellen oder aber, wo sie nur für eine einzige Art von Bestimmungen dienen sollen, z. B. für Eisenbestimmung, in der Art, daß pro Kubikzentimeter 0,010 g Eisen oder eine beliebige andere Menge angezeigt wird.

Permanganatlösungen werden selbstverständlich durch Berührung mit organischen Substanzen verändert; dies zeigt sich schon äußerlich durch Ausscheidung von braunem Mangandioxyd. Man darf sie deshalb nicht durch Papier filtrieren und muß sie von jeder Art von Staub rein halten. Zur Aufbewahrung dürfen nur Flaschen mit dicht schließenden Glasstopfen ohne Einfettung dienen. Besser werden sie auch nicht dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Zum Titrieren damit sind Quetschhahnbüretten wegen des Kautschuks nicht brauchbar. Früher titrierte man mit Gay-Lussacschen oder anderen Gießbüretten, heute ganz allgemein mit Glashahnbüretten, ohne Einfettung des Hahnes. (Nach Versuchen von Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 197; 1904, ist schwaches Einfetten mit Vaselin unbedenklich.)

Permanganatlösungen setzen mit der Zeit oft ein wenig Mangandioxyd ab, das man natürlich nicht durch Umschütteln in der Flüssigkeit verteilen darf, da sonst ganz unrichtige Resultate herauskommen würden. Da nun aber ein tägliches Umschütteln der Vorratsflasche doch notwendig ist, um das Abdunsten von Wasser und die Kondensation an der oberen, leeren Innenfläche des Glases zu verhüten, so muß man, sowie man einen solchen Absatz bemerkt hat, den Inhalt der Flasche nach längerer Ruhe (mindestens 24 Stunden) vorsichtig in ein anderes, trockenes Gefäß umgießen, unter Zurücklassung des letzten, durch Schlamm verunreinigten Teiles. Natürlich muß man dann den Titer frisch einstellen. Für genaue Bestimmungen wird man aber besser immer nur solche Permanganatlösungen verwenden, die noch gar kein Mangandioxyd abgesetzt haben.

Die Ablesung mit Hilfe der Ablesungsblende geschieht bei den konzentrierten Lösungen, ihrer dunklen Farbe wegen, an der oberen Grenze des Flüssigkeitsspiegels; bei verdünnten Lösungen kann man wie gewöhnlich, an der unteren Grenze des Meniscus ablesen (S. 82).

In den meisten Fällen muß man das Permanganat in saurer Lösung anwenden, wozu ein Zusatz von freier Schwefelsäure gemacht wird. Salzsäure hat den großen Nachteil, daß sie auf Kaliumpermanganat auch in sehr verdünnten Lösungen unter Entbindung von freiem Chlor einwirkt. Deshalb sind chloridhaltige Lösungen nicht ohne weiteres mit Permanganat zu titrieren. Dies gelingt jedoch mit aller Genauigkeit, wenn man (nach Keßler, Pogg. Ann. **118**, 41, **119**, 225; 1863, später von Zimmermann, Ber. **14**, 779; 1881, Ann. **213**, 302; 1882 wieder aufgenommen, s. a. Friend, Journ. Chem. Soc. **95**, 1228; 1909)

der Flüssigkeit eine ziemlich bedeutende Menge von Manganosulfat zusetzt, etwa 20 ccm einer 200 g krystallisiertes Salz im Liter enthaltenden Lösung [1]). Auch so wird man beim Titrieren mit Permanganat die Gegenwart von Chloriden möglichst vermeiden oder beschränken, deshalb, weil die starke Eigenfarbe des Eisenchlorids die deutliche Erkennung der ersten Rötung erschwert. Bei Zusatz von Phosphorsäure nach Reinhardt (Chem. Ztg. 13, 323; 1889) verschwindet die gelbe Farbe, und der Umschlag wird scharf. Bei der Titration in salzsaurer Lösung nach Reinhardt muß der Lösung ein Titer zugrunde gelegt werden, der in gleicher Weise nach der gleichen Methode ermittelt wurde und es kann z. B. nicht etwa der nach der Sörensenschen Oxalatmethode sich ergebende Titer für Eisenbestimmungen verwendet werden (s. S. 148). Über die Titration in salzsaurer Lösung bei Anwesenheit kolloidaler Kieselsäure und Manganosalz vgl. man Schwarz und Rolfes (Chem. Ztg. 43, 51, 499; 1919, 44, 310; 1920), Dittler (ebenda 43, 262; 1919), sowie die Kritik Brandts (ebenda S. 373 und 44, 682; 1920).

Reine, verdünnte Salpetersäure hat ebensowenig Wirkung auf die Übermangansäure wie Schwefelsäure, aber die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs wirken auf Permanganat reduzierend (und werden gerade auf diesem Wege am besten bestimmt).

Die Herstellung einer Normalpermanganatlösung kann nicht ohne weiteres durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Kaliumpermanganat auf ein bestimmtes Volum geschehen, teils wegen jener Einwirkung auf das destillierte Wasser, teils weil das „chemisch reine“ Präparat des Handels doch meist ein wenig Kaliumsulfat, Chlorid, Nitrat oder andere Verunreinigungen enthält und nicht als absolut 100%iges $KMnO_4$ angesehen werden darf, wenn dies auch von Gardner, North und Naylor behauptet wird (Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 731; 1903). Man wägt also etwas mehr als die berechnete Menge des Salzes ab, für $n/_2$-Lösung etwa 16 g, für $n/_{10}$-Lösung 3,2 g usw., löst bei 15° zu einem Liter auf, läßt etwa eine Woche stehen und schreitet dann zur Urprüfung. Es empfiehlt sich übrigens, die Lösung nicht direkt in der Literflasche vorzunehmen, da die dunkle Farbe der Lösung es leicht übersehen läßt, ob noch ungelöste Krystalle vorhanden sind. Man löst also besser die abgewogene Menge der Substanz in einem Becherglase in warmem Wasser auf, gießt in den Literkolben und bringt etwa ungelöst im Becherglase Zurückgebliebenes durch mehr Wasser in Lösung. Um die Wartezeit zu kürzen, kocht man einige Zeit und filtriert den zuweilen kolloidal ausgeschiedenen Braunstein durch ein Glaswollfilter oder ein vorher mit Salpetersäure ausgekochtes und nachher neutral gewaschenes Asbestfilter (s. o. S. 145).

Für die Urprüfung der Permanganatlösung gibt es eine große Anzahl von verschiedenen Methoden. Entschieden am genauesten und am besten zu empfehlen ist die erste der beschriebenen Methoden, die Natriumoxalatmethode von Sörensen (s. Lunge, Zeitschr. f. angew.

[1]) Vgl. zur Erklärung dieser Tatsache Jul. Wagner, Maßanalytische Studien, S. 77, sowie Gooch und Peters, Zeitschr. f. anorg. Chemie 21, 185; 1899, Manchot, Ann. 325, 105; 1902, Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chemie 42, 359; 1903.

Chem. **17**, 269; 1904 und 18, 1520; 1905). Die anderen zum Teil noch in Anwendung befindlichen Methoden sind weiter unten so weit beschrieben, als es für ihre Verwendung und kritische Beurteilung notwendig ist.

1. **Natriumoxalatmethode** von Sörensen (Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 639; 1897 und **42**, 333, 512; 1903, s. a. Schröder, Chem. Zentralbl. **1910**, II, 790 und Chem.-Ztg. **37**, 1474; 1913). Das nach den Angaben von Sörensen dargestellte Natriumoxalat $\begin{matrix}COONa\\ |\\ COONa\end{matrix}$ wird von den Firmen Kahlbaum und Merck in den Handel gebracht. Zur Darstellung desselben engt man reinstes Natriumcarbonat mit einer zur Sättigung nicht genügenden Menge reinster Oxalsäure stark ein, läßt auskrystallisieren, wäscht gut mit Wasser, löst wieder in Wasser, wiederholt die Krystallisation nochmals, löst schließlich in heißem Wasser und fällt durch vorsichtiges Zufügen von Alkohol, wäscht mit absolutem Alkohol und trocknet bei 230°. Das von den genannten Firmen bezogene Präparat kann für gewöhnliche Analysen direkt, für besonders genaue Untersuchungen nach zweistündigem Trocknen im Dampftrockenschrank und Erkaltenlassen im Exsiccator verwendet werden. Das Natriumoxalat ist nicht hygroskopisch, krystallisiert ohne Krystallwasser und kann leicht nach den von Sörensen (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 333; 1903) angegebenen Vorschriften auf seine Reinheit untersucht und nach S. 128 durch Einstellung gegen Salzsäure kontrolliert werden.

Zur Titerstellung löst man eine auf 0,0001 g genau abgewogene Menge (für $n/_2$-Permanganatlösung ca. 1,4 g, für verdünntere Lösungen entsprechend weniger) in ca. 200 ccm Wasser, fügt ca. 20 ccm doppeltnormale Schwefelsäure (10%) hinzu, erwärmt auf 70° und titriert unter ständigem Schütteln oder Rühren bis zur bleibenden Rotfärbung. Der Gesamtvorgang bei der Titerstellung ist durch folgende Bruttogleichung gegeben:

$$2\,KMnO_4 + 5\,\begin{matrix}COONa\\ |\\ COONa\end{matrix} + 8\,H_2SO_4$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Na_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

1000 ccm $n/_2$-Permanganatlösung entsprechen 33,500 g Natriumoxalat, 1000 ccm $n/_{10}$-Permanganatlösung 6,700 g Natriumoxalat oder 1 g dieses Salzes 29,85 ccm $n/_2$-$KMnO_4$-Lösung bzw. 149,26 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges in der Kälte zu gering ist, muß bei erhöhter Temperatur titriert werden. Auch dann entfärbt sich das zutropfende Permanganat anfangs nicht sofort; ist aber einmal Wirkung eingetreten, d. h. eine kleine Menge Manganosulfat gebildet, dann schreitet die Reaktion infolge autokatalytischer Wirkung des Manganosulfats rasch fort, die einfallenden Tropfen werden rasch entfärbt, und wenn gegen das Ende der Reaktion die Temperatur der Flüssigkeit 60° übersteigt, so ruft der erste im Überschuß vorhandene

Tropfen der Permanganatlösung eine deutliche, mindestens $^1/_2$ Minute andauernde Rotfärbung hervor. Der Reaktionsmechanismus der autokatalytischen Permanganat-Oxalsäurereaktion ist kompliziert und wurde von Skrabal (Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 1; 1904) aufgeklärt (s. a. Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 653; 1905).

Kraut hat (Liebigs Ann. 126, 629; 1863) das S. 136 erwähnte Kaliumtetraoxalat als ein rein darstellbares und an der Luft unveränderliches Salz zur Titerstellung des Permanganats empfohlen. Ulbricht und Meißl, Meineke u. a. empfehlen dieses Salz ebenfalls, aber wir haben schon S. 136 gesehen, daß dessen Zusammensetzung, sei es bei gewöhnlicher, sei es bei höherer Temperatur getrocknet, viel zu unsicher ist. Man sollte also dieses Salz nur nach einer auf Soda → Salzsäure → Barytlösung fußenden Feststellung des Wirkungswertes anwenden [1]). (S. hierzu Kühling, Chem. Ztg. 28, 596, 612, 752; 1904, Lunge, ebenda 28, 701; 1904).

Rüst (Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 606; 1902) zieht Manganoxalat vor, das man durch Fällung erhalten und zwischen Fließpapier abtrocknen soll, wo es dann genau der Formel mit 2 Mol. Krystallwasser entsprechen soll. Darauf wird man sich doch kaum verlassen können!

2. **Eisenoxydmethode** nach Brandt (Chem. Ztg. 40, 605, 631; 1916, ferner ebenda 32, 812; 1908, Kinder, Bericht der Chemiker-Kommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Stahl und Eisen, 30, 411; 1910, Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 512; 1913; 27, I, 9; 1914).

Für Titerstellungen von Permanganatlösungen für Eisenerzanalysen ist das nach Brandt dargestellte, reine Eisenoxyd (zu beziehen bei E. Merck, Darmstadt) für Titrationen in salzsaurer Lösung besonders vorteilhaft als Urtitersubstanz zu empfehlen. Die Fachgruppe für analytische Chemie empfiehlt das Eisenoxyd nach Brandt unmittelbar, ohne Trocknung zur Einwage und Lösung zu bringen und den Wassergehalt in einer gesonderten Probe durch vorsichtiges Glühen zu ermitteln. Ungefähr 0,6 g Brandtsches Eisenoxyd werden mit ca. $^1/_2$ ccm Wasser angefeuchtet und mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) durch Digerieren bei 60° gelöst. Hierauf wird heiß mit konz. Zinnchlorürlösung reduziert, bis die gelbe Farbe eben verschwunden ist. (Zur Bereitung der Zinnchlorürlösung werden 120 g granuliertes Bankazinn in 500 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) gelöst und nach Aufhören der Gasentwicklung bei noch vorhandenem Zinn in eine 4-Literflasche gegossen, in welcher sich 1000 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und 2000 ccm Wasser befinden.) Hierauf werden noch 1 bis 2 Tropfen Zinnchlorürlösung zugefügt, abgekühlt und die kalte Lösung mit 25 ccm einer 5%igen Quecksilberchloridlösung versetzt, zwei Minuten stehen gelassen und dann unter Nachspülen in 2 l Leitungswasser, das mit 60 ccm Mangansulfat-Phosphorsäurelösung versetzt und mit Permanganat eben angerötet ist, einge-

[1]) Vgl. auch Reinhardt (Mitteil. an Meineke, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, Heft 13; 1898).

gossen. (Die Mangansulfat-Phosphorsäurelösung wird bereitet durch Lösen von 200 g krystallisiertes Mangansulfat in 1000 ccm destilliertem Wasser. Diese Lösung wird eingetragen in ein Gemisch von 1000 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,3), 600 ccm Wasser und 400 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84). Diese Flüssigkeit wird mit Permanganat bis zur eintretenden Rosafärbung titriert.

Für Eisenerzanalysen soll die Permanganatlösung etwa 6 g Kaliumpermanganat im Liter enthalten, so daß 1 ccm etwa 0,01 g Fe anzeigt.

3. **Oxalsäuremethode** (von Hempel vorgeschlagen). Die Titration erfolgt nach der Gleichung:

$$5\,C_2H_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4$$
$$= 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4.$$

Es verbrauchen demnach 5 × 90,026 = 450,13 T. wasserfreier Oxalsäure 80 T. Sauerstoff; mithin entspricht 1 T. wasserfreier Oxalsäure 0,17773 T. Sauerstoff. Man übersehe nicht, daß hier von wasserfreier Oxalsäure die Rede ist, während Normallösungen der Oxalsäure mit der krystallisierten Säure $H_2C_2O_4 . 2\,H_2O$ vom Molekulargewicht 126,06, Äquivalent 63,03 angestellt werden. Eine solche Normallösung, auch wenn man sie nach Riegler (Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 522; 1896; Journ. Chem. Soc. Abstr. 70, 676; 1896) durch Zusatz von Schwefelsäure (für 1000 ccm einer $n/_{10}$-Lösung 50 ccm konz. Schwefelsäure) bei Lichtabschluß haltbarer gemacht hat, direkt zur Titerstellung von Permanganatlösung zu verwenden, muß schon darum verworfen werden, weil obiges Verfahren doch keine unbegrenzte Haltbarkeit dêr Lösung sicherstellt, aber auch darum, weil man keine Garantie für die Reinheit und Trockenheit der Oxalsäure selbst hat.

Um einigermaßen brauchbare Resultate zu erzielen, darf man nicht die käuflich reine, sondern nur eine nach dem ziemlich umständlichen, S. 135 geschilderten Verfahren gereinigte und völlig wasserfreie Oxalsäure anwenden. Das letzte 6—8stündige Trocknen muß in Wägeröhrchen selbst bei 60 bis 80° durchgeführt und die Abwägung im dicht verschlossenen Röhrchen vorgenommen werden. Man löst dann in etwa 20 ccm Wasser auf und säuert stark mit verdünnter Schwefelsäure an.

Aber selbst in dieser Form kann man sich nicht darauf verlassen, daß man durchaus sichere Resultate erzielt. Dies ist dagegen, wie Lunge gezeigt hat (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 268; 1904) der Fall, wenn man darauf verzichtet, die Oxalsäure im abgewogenen Zustande direkt als Ursubstanz zu verwenden, wobei man über deren Wassergehalt nie ganz sicher sein kann, sondern wenn man aus reiner (völlig aschenfreier) Oxalsäure eine Lösung bereitet, die man dann auf acidimetrischem Wege untersucht; man geht also dann von der Soda als Ursubstanz aus, die sich völlig einwurfsfrei in reinem und trockenem Zustande herstellen läßt (vgl. S. 126). Hiermit wird mittels Methylorange eine Salzsäure, am besten ca. $n/_5$, und mit dieser eine ca. $n/_5$-Barytlösung hergestellt (S. 143), und mit der letzteren wird dann endlich die Oxalsäurelösung titriert, wobei man Phenolphthalein anwenden muß, ev.

mit Rücktitrieren durch die n/$_5$-Salzsäure. Wenn man mit justierten Büretten und Pipetten und unter Berücksichtigung der Temperatur und mit allen anderen bekannten und in diesem Buche beschriebenen Vorsichtsmaßregeln arbeitet, wird man auf diesem Wege den Gehalt der Lösung an wirklicher Oxalsäure auf $\pm$ $^1/_{2000}$ sicher finden. Man stellt nun, unter Anwendung derselben 50-ccm-Pipette, die man zur Abmessung der Oxalsäure behufs ihrer acidimetrischen Untersuchung gebraucht hat, nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 1 : 4 und 200 ccm Wasser von ca. 70° den Wirkungswert der Kaliumpermanganatlösung fest, indem man berücksichtigt, daß 1 ccm wirkliche n/$_5$-Natronlauge immer 0,012605 g $H_2C_2O_4$, 2 H_2O oder 0,01118 g Fe oder 0,0016 g aktivem O entspricht.

4. **Eisenmethode.** Als Grundlage für diese dient der feinste, weiche Blumendraht, den man jedesmal vor dem Abwägen durch Schmirgelpapier und dann durch Schreibpapier zieht. Natürlich ist dies nicht reines Eisen, sondern kann 0,3 % oder noch mehr fremde Substanzen enthalten. Dies bedeutet aber, wie Treadwell gezeigt hat, nicht etwa, daß der Wirkungswert des Drahtes gleich demjenigen des in ihm enthaltenen wirklichen Eisens ist, vielmehr kann infolge des Gehaltes an C, S, Si, P. usw. der Wirkungswert sogar über 100 % steigen und muß, um (möglicherweise ziemlich grobe) Irrtümer zu vermeiden, wie unten beschrieben, festgestellt werden. Nach Kinder (Chem. Ztg. 30, 631; 1906 und 31, 69, 117; 1907) ist Blumendraht kaum rostfrei zu erhalten, besonders wenn er einmal angerostet ist.



Fig. 54. Reduktionskolben mit Bunsenventil.

Auf Vorschlag von Müller (Stahl und Eisen, 26, 1478; 1906) bringen die Felten- und Guilleaume-Lahmeyerwerke einen besonders reinen Eisendraht für Titerstellungen in den Handel.

Man verfährt, wie folgt. Um z. B. eine n/$_2$-Lösung zu kontrollieren, wägt man am besten ein Stück Draht von etwa 1,25 g, für n/$_{10}$-Lösung eine Menge von etwa 0,25 g ab, die auf 0,0001 genau ausgewogen werden muß. Man streckt dieses Stück Draht aus, bemerkt etwa an der Tischkante seine Länge und schneidet dann eine größere Zahl Stücke von gleicher Länge ab, die man, da man ihr annäherndes Gewicht kennt, sehr schnell auswägen kann, und bei denen man von vornherein sicher ist, den größten Teil einer 50-ccm-Bürette zu verbrauchen, aber auch nicht über 50 ccm.

Der wie oben abgewogene Draht wird nun in heißer, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß aufgelöst. Dies kann am zweckmäßigsten in einer Kochflasche mit Bunsenventil (Fig. 54) oder einem ähnlichen Apparate geschehen, oder auch in der Art, daß der Kolben mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre versehen ist, dessen abwärts gebogener Schenkel in ein Becherglas mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung taucht. Wenn man nach geschehener Auflösung die Flamme

entfernt, so steigt die Lösung in den Kolben zurück, kühlt seinen Inhalt ab, und das sich entwickelnde Kohlendioxyd hält die Luft ab (Jahoda, Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 87; 1889). Viel zweckmäßiger ist der von Contat (Chem. Ztg. 22, 298; 1898) erfundene, von Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 620; 1899) verbesserte, in Fig. 55 gezeigte Aufsatz, in den man zuerst nur so viel Wasser oder Natriumbicarbonatlösung füllt, daß der längere Schenkel des Heberröhrchens eben eintaucht, was während des Kochens verbleibt. Beim Einstellen des Kochens füllt man gesättigte Natriumbicarbonatlösung nach, die nun so lange in den Kolben eintritt, bis der Druck des Kohlendioxyds der äußeren Luft das Gleichgewicht hält; die im Aufsatz verbleibende Lösung schützt den Kolbeninhalt vor Einwirkung der Luft. (Der Aufsatz wird hergestellt von Alt, Eberhard & Jaeger in Ilmenau oder Dr. Göckel in Berlin.) Einen ähnlichen Aufsatz beschreibt Spang (Chem. Ztg. 36, 1462; 1912).



Fig. 55. Reduktionskolben mit Contatventil.

Treadwell hat gezeigt, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, in welcher Weise die Auflösung des Eisens vorgenommen wird, da die ebenfalls reduzierenden Beimischungen desselben sich unter verschiedenen Umständen verschieden verhalten. So zeigt z. B. ein und derselbe Eisendraht, verglichen mit elektrolytischem Eisen, folgende Wirkungswerte: A. ca. $^1/_2$ g, aufgelöst in einem 150-ccm-Kolben mit Bunsenventil in 50-ccm Wasser + 5 ccm konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei der Kolben schief liegt, damit nicht beim Spritzen Flüssigkeit an den Kautschukstopfen gelangt, gab einen Wirkungswert von 100,2%. (Diese Methode wird von Treadwell für die beste gehalten.) B. Dasselbe Eisen, aufgelöst in einem Literkolben in 500 ccm Wasser + 50 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbade: Wirkungswert: 100,5%. Die Methode B ist nicht zu empfehlen. Versuche Lunges (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 265; 1904) haben dies bestätigt, mit dem Zusatze, daß ein Schiefstellen auch des kleinen Kolbens nicht nötig ist, und daß das Kochen auf Drahtnetz, Aluminiumblech u. dgl. dem Erhitzen auf dem Wasserbade weitaus vorzuziehen ist. Er verwendet immer nur ca. 55 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) auf $^1/_2$ g Eisen in einem mit Contatschen Aufsatz versehenen Kolben von 150 bis 200 ccm Inhalt und kocht bis zur vollständigen Auflösung, wobei jedenfalls Kohlenwasserstoffe oder andere reduzierende Substanzen ausgetrieben oder zerstört werden.

Skrabal (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 359; 1903) hat die Titerstellung des Permanganats durch Eisen eingehend untersucht. Er verwendet zur Titerstellung (neben „chemisch reinem" Eisen usw.) Eisendraht von bestimmter Zusammensetzung (d. i. Wirkungswert) in folgender Weise: Man löst ihn in Schwefelsäure, fügt zur warmen Lösung ca. 15 ccm $n/_{10}$-Permanganat, läßt über Nacht an einem warmen Orte stehen, um die Carbide vollständig zu oxydieren, setzt konz. Salzsäure zu, erhitzt zum Kochen und reduziert mit Zinnchlorür, worauf man die Lösung mit Permanganat nach 2, S. 149 austitriert.

Kinder (Bericht der Chemiker-Kommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Stahl und Eisen, 30, 411; 1910) stellt reines, zur Urtiterprüfung geeignetes Eisen resp. Eisenoxyd her durch Ausschütteln der salzsauren Lösung von reinem Flußeisen mit Äther und Reduktion der Lösung nach dem Vertreiben des Äthers mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefeleisen wird abfiltriert, mit Schwefelsäure eingedampft, bis Ferrosulfat auskrystallisiert. Die Krystalle werden in Wasser gelöst und das Eisen mit Ammonoxalat als Ferrooxalat abgeschieden. Nach dem Trocknen wird das Salz in einer Platinschale bis zur Gewichtskonstanz geglüht, das erhaltene Eisenoxyd im Wasserstoffstrom reduziert, das erhaltene Eisen nach S. 151 in Schwefelsäure unter Luftabschluß gelöst und die Lösung mit einer nach Sörensen eingestellten Permanganatlösung austitriert.

Die Methoden, welche reines Elektrolyteisen (s. Mohr-Classen, Lehrb. d. chem. anal. Titriermethode, 7. Aufl., 1896, S. 215, Treadwell, Quant. Analyse, 9. Aufl., S. 79, Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 359; 1903; 43, 97; 1904, Classen, ebenda 42, 516; 1903, Thiele und Deckert, Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 1233; 1901, Verwer und Groll, Ber. 32, 806; 1899, Verwer, Chem. Ztg. 25, 792; 1901, Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 266; 1904; Pfaff, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 703; 1909, Müller, Metallurgie 6, 145; 1909) benützen, können, obwohl genau, infolge ihrer Umständlichkeit kaum Anspruch darauf machen, in der technischen Analyse als Urtitermethoden Anwendung zu finden.

Eine vergleichende Untersuchung über Titerstellung von Permanganatlösungen mit Elektrolyteisen nach Treadwell und Skrabal, mit Natriumoxalat nach Sörensen und mit Bohrspänen aus Flußeisen ist von Kinder (Chem. Ztg. 31, 69; 1907) sowohl nach der Methode von Margueritte in schwefelsaurer, als auch bei den Eisentitrationen nach Reinhardt in salzsaurer Lösung durchgeführt worden.

5. **Eisenammonsulfat-Methode.** Das Doppelsalz $FeSO_4 (NH_4)_2SO_4$, $6 H_2O$, oft auch Mohrsches Salz genannt, hält sich besser als Eisenvitriol ohne Oxydation und wurde deshalb von Mohr zur Titerstellung von Permanganat empfohlen. Man umgeht dabei die Auflösung des Eisens nach der vorigen Methode und soll angeblich damit besser fahren, da die Unsicherheit wegen des wechselnden Kohlenstoffgehaltes im Eisendraht wegfällt. Aber dafür tauscht man nur eine noch größere Unsicherheit in bezug auf Wassergehalt und sonstige Verunreinigungen

ein [1]). Auf gekauftes Salz kann man sich doch in dieser Beziehung schon gar nicht verlassen; die eigene Darstellung eines absolut reinen Salzes vom absolut richtigen Wassergehalte ist auch nicht einwandsfrei, auch wenn man den Vorschriften von De Koninck (Bull. Soc. Chim. Belg. 23, 222; 1909 und von Florentin (Bull. Soc. Chim. [4], 13, 362; 1913) folgt. Wem es auf Unsicherheiten von einigen Zehnteln Prozent nicht ankommt, der mag mit diesem Salze Titer stellen; für genaue Arbeiten ist es nicht zu empfehlen. Der Wirkungswert dieses Salzes ist 14,24% von dem des Eisens, also fast ganz genau ein Siebentel.

Die Unsicherheit des Titers bei diesem Salze ist oft bemerkt worden, weshalb Graeger und dann Blitz dafür Ferronatriumsulfat, Na_2SO_4, $FeSO_4$, $4\,H_2O$, empfohlen haben, das sich aber kaum eingeführt hat.

Auch Meineke (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 4, Nr. 13, 1898) erklärt das Mohrsche Salz für ganz unzuverlässig und empfiehlt vielmehr den Eisenalaun, den man mit Zinnchlorür unter schließlichem Zusatz von Quecksilberchlorid reduzieren und dann nach Reinhardt (Stahl und Eisen 4, 704; 1884, Chem. Ztg. 13, 323; 1889) mit Permanganat titrieren soll. Aber man soll zur Sicherheit den Eisengehalt des „chemisch reinen" Eisenalauns durch Fällung mit Ammoniak feststellen. Milbauer (Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 601; 1911) benützt zur Titerstellung Eisenoxydsulfat, das aus Ferrosulfat durch Oxydation mit Schwefelsäure in der Wärme hergestellt wird. Wdowiszewski (Stahl und Eisen 21, 816; 1901) stellt „chemisch reines Eisenoxyd" her, das, mit Zinnchlorür reduziert, zur Einstellung von Permanganatlösung dient. Gintl (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 431; 1902) zieht allen andern Reduktionsmethoden die Erhitzung mit einer mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtspirale vor.

6. **Jodometrische Methode** von Volhard (Liebigs Ann. 198, 333; 1879; 242, 98; 1887). Wenn man zu einer mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium eine Lösung von Kaliumpermanganat fügt, so wird eine dem aktiven Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei, welche im Überschusse von Jodkalium aufgelöst bleibt, und deren Menge durch Titrieren mit Jodlösung ermittelt wird:

$$KMnO_4 + 5\,KJ + 8\,HCl = 5\,J + 6\,KCl + MnCl_2 + 4\,H_2O.$$

Die Durchführung der Titration geschieht in der Weise, daß zu einer Lösung von ca. 2 bis 3 g KJ (bei Titerstellung von $n/_2$-Permanganatlösung) in ca. 100 ccm Wasser eine genau abgemessene Menge der zu untersuchenden Permanganatlösung zufließen gelassen wird. Es ist zweckmäßig, die Reaktion in einer Stöpselflasche vor sich gehen zu lassen, damit das beim nunmehrigen schwachen Ansäuern — bis zum vollständigen Verschwinden des braunen Niederschlags, es genügen auf 40 ccm $n/_{10}$-Permanganatlösung nach Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 577; 1904) 10 ccm $n/_1$-Salzsäure — sich bildende Jod nicht

[1]) So enthält nach Skrabal (Zeitschr. f. anal. Chemie 43, 97; 1904) das Mohrsche Salz Zink, nach Cantoni und Basadonna (Chem. Zentralbl. 1904, II, 1554) Sulfate von Kalium, Magnesium, Ammonium.

aus der Lösung verdunsten kann. Man schließt die Stöpselflasche, läßt sie 5 bis 10 Minuten stehen und titriert hierauf mit Natriumthiosulfat oder nach dem Abstumpfen der Säure durch Natriumbicarbonat mit arseniger Säure das ausgeschiedene Jod. Die Methode gibt sehr gute Resultate (Raschig l. c., Dupré, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 815; 1904, s. a. Rupp, Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 687; 1906).

7. **Titrierung mit Wasserstoffsuperoxyd.** Morse und Chambers (Amer. Chem. Journ. 18, 236; 1896; Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 183; 1898) geben zu einer abgemessenen Menge von titrierter Schwefelsäure neutrales Wasserstoffsuperoxyd und setzen dann aus einer Bürette Permanganatlösung zu, bis nur noch ein geringer Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd bleibt, worauf sie die nicht verbrauchte Säure zurück titrieren. Der Vorgang ist:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O.$$

8. **Gasvolumetrische Wasserstoffsuperoxyd- oder Nitrometer-Methode.** (Lunge, Chem. Ind. 8, 168; 1885; Ber. 18, 1072; 1885; Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 10; 1890; 17, 265; 1904 [1]).)

Die Methode beruht darauf, daß eine stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich in der Art reagiert, daß von demjenigen der beiden Reagenzien, welches nicht im Überschuß ist, sämtlicher aktiver Sauerstoff abgegeben wird, zusammen mit dem genau gleichen Volumen Sauerstoff aus dem im Überschusse befindlichen Reagens, also

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Man kann demnach den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds durch Zusammenbringen mit einer unbekannten, wenn nur überschüssigen Menge von Permanganat und, worauf es uns hier ankommt, ebensogut den aktiven Sauerstoff des Permanganats durch Zusammenbringen mit einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd bestimmen, indem man den entwickelten Sauerstoff mißt, auf 0° und 760 mm reduziert und durch 2 dividiert. Die Reaktion ist vollkommen glatt und genau; da die Flüssigkeiten schon vorher mit Luft gesättigt waren, so wird von ihnen kein Sauerstoff zurückgehalten, und sind nur gewisse einfache Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, nämlich großer Überschuß an Schwefelsäure, nicht zu großer Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd, Einstellen nach erfolgter Mischung und drei Minuten langem Schütteln und die bei allen gasvolumetrischen Methoden zu beobachtenden Regeln in bezug auf Gleichmäßigkeit der Temperatur usw. Die letztere ist um so leichter zu erreichen, als die Reaktion keine merkliche Temperaturerhöhung herbeiführt. Über die Durchführung der Titerstellung vergleiche man die Ausführungen in der 6. Auflage dieses Werkes S. 135 ff.

---

[1]) Ganz unabhängige Beobachter haben damit ganz ausgezeichnete Resultate erhalten, wie H. v. Jüptner, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 44, 371; Vanino, Zeitschr. f. angew. Chemie 3, 80; 1890.

Für jedes Kubikzentimeter des korrigierten Gasvolums rechnet man 0,7146 mg aktiven Sauerstoff im Permanganat, also $^1/_{20}$ davon = 0,03573 mg auf je 1 ccm des verwendeten Permanganats. Gesetzt, man hätte von 20 ccm Permanganat 112,75 ccm Gas bekommen, so entspricht jedes Kubikzentimeter des ersteren 112,75 × 0,03573 = 4,031 mg Sauerstoff, die Lösung ist also ein wenig stärker als halbnormal, entsprechend dem Koeffizienten 1,0077 × halbnormal.

Die sehr rasch auszuführende Titerstellung gibt sehr gute Resultate, die von den mit Natriumoxalat nach Sörensen erhaltenen nicht um mehr als 0,1% abweichen (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 265; 1904).

9. **Verschiedene andere Vorschläge zur Titerstellung von Permanganatlösung:**

Simon (Compt. rend. **135**, 1339; 1902) empfiehlt Hydroxylaminoxalat, Gwiggner (Stahl und Eisen **23**, 260; 1903) krystallisiertes Ferrocyankalium, $K_4FeCy_6 + 3\,H_2O$, Hopfgartner (Monatshefte f. Chem. **26**, 469; 1905) metallisches Silber.

Die Anwendungen der Permanganatlösungen sind außerordentlich zahlreiche. Hier sei nur angeführt: die Bestimmung von Eisen, Oxalsäure und Oxalaten, von salpetriger Säure in Schwefelsäure und Nitriten, Ferrocyankalium, Gerbstoffen, Wasserstoffsuperoxyd; indirekt zur Rückmessung von im Überschuß angewendeten Reduktionsmitteln, z. B. Eisenoxydul, bei der Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten, chlorsauren Salzen, Mangandioxyd und anderen Superoxyden, Chlorkalk usw.

1000 ccm $n/_2$-Permanganatlösung entsprechen 4 g Sauerstoff, 2799 ccm Sauerstoff im Normalzustande, 22,510 g wasserfreier Oxalsäure, 31,5145 g krystallisierter Oxalsäure $C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, 33,500 g neutralem Natriumoxalat, 9,503 g Salpetrigsäureanhydrid, entsprechend 15,75 g wasserfreier Salpetersäure bzw. 25,44 g HNO_3 von 40° B oder 29,83 g HNO_3 von 36° B, 8,504 g H_2O_2 und 27,92 g Eisen.

Jodometrie.

Die von Bunsen eingeführten jodometrischen Methoden haben eine große Verbreitung gewonnen und gehören zu den genauesten überhaupt bekannten, da man dabei einen Indicator von ganz ausgezeichneter Empfindlichkeit, die Stärkelösung, anwendet.

Im Handel findet sich als „umsublimiertes Jod" (Jodum resublimatum) eine schon sehr reine, nur durch Trocknen im Exsiccator noch von Wasser zu befreiende Ware, die man zur Herstellung von für viele Zwecke ohne weiteres brauchbaren Normallösungen verwenden kann. Für die Urprüfung muß man allerdings das Jod nochmals reinigen (S. 164).

Meist wendet man eine $n/_{10}$-Jodlösung an, die man wie folgt darstellt. Man wägt 12,7 g oder ein wenig mehr reines, umsublimiertes

Jod auf einer Tarierwage ab, schüttet es in einen Literkolben, der schon eine Lösung von 15 bis 18 g Jodkalium in ca. 30 g Wasser enthält, verschließt den Kolben, schüttelt öfters, bis sich das Jod vollständig gelöst hat, und verdünnt bis zur Marke. Die Lösung wird nun auf eine $n/_{10}$-Arsenlösung oder Thiosulfatlösung eingestellt, die ihrerseits auf ganz reines Jod eingestellt worden ist (S. 164).

Für Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelnatrium verwendet man zuweilen eine besondere Lösung, die durch Auflösung von 3,2515 g reinem Jod mit 5 g Jodkalium zu einem Liter hergestellt ist und pro Kubikzentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt.

Zuweilen wird eine $n/_{100}$-Jodlösung empfohlen, weil diese sich mit Quetschhahnbüretten verwenden lasse. Nach Versuchen von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 197; 1904) und de Koninck und Lejeune (Bull. Soc. Chim. Belg. 23, 79; 1909) geht dies nicht an, da gerade diese verdünnte Lösung von Kautschuk sehr stark angegriffen wird. Nach vierwöchentlicher Behandlung von Kautschuk mit $n/_{100}$-Jodlösung hatte diese 92% ihres Wirkungswertes eingebüßt. Dagegen ist es unbedenklich, die Hähne von Glashahnbüretten mit Vaseline schwach einzufetten. Auch muß man von der schwachen Jodlösung ziemlich viel zum Wasser zusetzen, um deutliche Bläuung der Stärke zu erzielen, was man jedoch durch Anwendung von viel überschüssigem Jodkalium mildern kann. Man bewahrt die Jodlösung in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte auf, muß sie aber doch etwa einmal im Monate nachprüfen, da leicht etwas Jod abdunsten kann. Aus demselben Grunde soll man beim Arbeiten damit die Luft möglichst abhalten, also nicht in Bechergläsern oder Schalen, sondern in Flaschen oder enghalsigen Kolben titrieren und, wenn möglich, immer so, daß nicht die andere Flüssigkeit in die Jodlösung einläuft, sondern umgekehrt, damit die letztere möglichst kurze Zeit der Luft ausgesetzt ist. Bei Titrierung von Sulfiten und Sulfiden geht dies allerdings nicht an, da hier der Einfluß des Luftsauerstoffs auf das Salz vermieden werden muß (s. u.). Natürlich muß auch die Bürette gut verschlossen sein und darf nur so weit gelüftet werden, um beim Titrieren das Ausfließen zu gestatten. Auf die Flüchtigkeit des Jods ist namentlich auch zu achten, wenn man SO_2 oder H_2S enthaltende Gase durch Jodlösung streichen läßt, um diese Verbindungen zurückzuhalten. Man schaltet, um keine Jodverluste zu erleiden, noch ein mit Jodkaliumlösung oder Natriumthiosulfatlösung (die zur Rücktitration mit verwendet wird) gefülltes Absorptionsgefäß hinter die Jodlösung.

Die durch Abdunsten des Jods aus der Jodlösung (besonders im Sommer) bedingte Veränderlichkeit der Jodlösung kann man dadurch vermeiden, daß man sich die Jodlösung nach dem Vorgange Volhards (S. 154) jeweils vor dem Gebrauche herstellt, indem man zu verdünnter Kaliumjodidlösung die mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 15 ccm H_2SO_4 1 : 3 auf 150 bis 200 ccm Lösung) ein gemessenes Volumen $n/_{10}$ oder $n/_{100}$ gealteter, eingestellter Permanganatlösung (s. S. 145) zusetzt. Diese macht das gleiche Äquivalent an Jod frei. Der Kaliumjodidgehalt der Lösung braucht nicht mehr als das Doppelte der aus-

zuscheidenden Jodmenge zu betragen. Will man demnach eine Jodlösung vom Wirkungswert von 50 ccm $n/_{10}$-Jodlösung bereiten, so löst man ca. 1,25 bis 1,3 g Kaliumjodid in ca. 200 ccm Wasser auf, fügt 15 ccm Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und läßt nun in der Kälte 50 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$ zulaufen. Vor Verwendung der nunmehr den Wirkungswert von 50 ccm $n/_{10}$-Jodlösung ergebenden Jod-Jodkaliumlösung wartet man einige Minuten (s. a. Kinder, Stahl und Eisen 31, 1838; 1911 und Pinsl, Chem. Ztg. 42, 269; 1918).

Zu der Jodlösung gehört stets eine als Indicator dienende Stärkelösung (die Anwendung von Methylenblau an Stelle der Stärke nach Sinnatt, Chem. Zentralbl. **1910**, II, 910 und **1912**, II, 450, hat keinerlei Vorteile) und ferner eine mit ihr korrespondierende Reduktionsflüssigkeit, entweder Thiosulfat- oder Arsenlösung.

Die Stärkelösung kann man sich in folgender Weise bereiten: 3 g Kartoffelstärke werden mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verrührt und allmählich in 300 g in einer Porzellanschale kochendem Wasser eingetragen; man erhitzt weiter, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Man läßt diese in einem hohen Glase absetzen, gießt das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Die Lösung, im Kühlen aufbewahrt, hält sich längere Zeit; sobald man Pilzvegetation in derselben bemerkt, ist sie zu verwerfen. Haltbare Stärkelösung kann man auch erreichen durch Zusatz von Quecksilberjodid (Mutniansky, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 220; 1897) oder Zusatz von Cassiaöl (Moerk, Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1756).

Bequemer ist die nach Zulkowsky (Wagners Jahresber. **1878**, 753) dargestellte, wasserlösliche Stärke, von welcher man jedesmal eine kleine Menge in kaltem Wasser auflöst.

Wroblewski (Chem. Ztg. 22, 375; 1898) beschreibt eine andere Art der Bereitung von wasserlöslicher Stärke mittels Ätzkali; Förster (Chem. Ztg. 21, 41; 1897) mittels Salzsäure; Syniewski (Ber. 30, 2415; 1897 und 31, 1791; 1898) mittels Natriumsuperoxyd. Carl Conrad in Kyritz fabriziert lösliche „Ozonstärke", die man am besten mit kaltem Wasser anrührt, unter Umrühren in siedendes Wasser gießt und schnell abkühlen läßt. Die Lösung hält sich längere Zeit und hat sich gut bewährt. Nach 3 bis 4 Wochen stellen sich jedoch Schimmelvegetationen ein.

De Koninck verreibt 2 g Kartoffelstärke mit kaltem Wasser zu Brei und fügt diesen zu 1 l kochenden Wassers. Das Ganze wird 2 bis 3 Minuten gekocht und 8 ccm einer mit Quecksilberjodid gesättigten, $10^0/_0$igen Kaliumjodidlösung zugefügt. Die Lösung wird abgekühlt, in Standgläser gefüllt und nach zweitägigem Stehen das Klare abgezogen. Solche Lösungen sind jahrelang haltbar. (Privatmitteilung an Prof. Lunge.)

Kolthoff (Chem. Zentralbl. **1919**, II, 717) füllt 2 g lösliche Stärke und 10 mg Quecksilberjodid, mit wenig Wasser angerieben, mit siedendem Wasser auf 1000 ccm auf. Von dieser Lösung werden 5 ccm zu 50 ccm zu titrierender Lösung gefügt.

Junk (Chem. Ztg. 43, 258; 1919) sterilisiert Stärkelösung durch halbstündiges Kochen mit metallischem Quecksilber und Aufbewahren der Lösung über diesem Metall.

Über die Art der Verwendung der Stärke vgl. unten bei Thiosulfat.

Die Urprüfung der Jodlösung erfolgt meist vermittels einer ihrerseits auf reines Jod oder sonst genau gestellten Lösung von Thiosulfat oder Arsenit, wofür auf S. 163 und S. 167 verwiesen wird. Man kann auch die Jodlösung direkt auf gasvolumetrischem Wege mit Hilfe des Nitrometers oder Gasvolumeters (vgl. diese) bestimmen, wobei man sich aber genau nach folgender Vorschrift richten muß. In den äußeren Raum des „Anhängefläschchens" bringt man 50 ccm der Jodlösung, in das innere Zylinderchen ein frisch bereitetes und abgekühltes Gemisch von 6 ccm 2%igem Wasserstoffsuperoxyd und 8 ccm 50%iger Kalilauge. Da ein größerer Überschuß von H_2O_2 durchaus vermieden werden muß, so darf man kein über 2% haltendes Reagens anwenden (was man durch Umkehrung der S. 155 erwähnten Operation der Permanganattitrierung ermitteln kann). Nach Verbindung mit dem Gasmeßrohr versetzt man das Fläschchen in kreisende Bewegung, ohne daß dabei schon etwas aus dem inneren Zylinder herauslaufen darf, neigt es dann plötzlich um 90° und bringt auf diesem Wege die beiden Flüssigkeiten zur augenblicklichen innigen Mischung. Nun schwenkt man noch einige Sekunden (nicht länger!) um, stellt die Quecksilberkuppen des Gasmeßrohres und Niveaurohres auf gleiche Ebene ein, schließt den Verbindungshahn und liest das Gasvolumen ab (beim Gasvolumeter nach erfolgter mechanischer Reduktion durch Hebung des Niveaurohres usw.). Jedes Kubikzentimeter Sauerstoff entspricht 0,011335 g Jod nach der Gleichung:

$$2\,J + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2.$$

Kalmann (Ber. 20, 568; 1887) empfiehlt schwefligsaures Natron. Man läßt in die Jodlösung eine beliebig konzentrierte Lösung von Natriumsulfit einfließen, bis eben Entfärbung eintritt, wobei folgende Reaktion vorgeht: $Na_2SO_3 + 2\,J + H_2O = 2\,HJ + Na_2SO_4$, also genau das Äquivalent des Jods an Säure frei wird. Die Säure wird nun acidimetrisch durch Methylorange und Normalkalilauge bestimmt. Die Methode ist, wenn das schwefligsaure Natron völlig frei von Bisulfit, Thiosulfat und Carbonat ist, unabhängig von dem Gehalte des Natriumsulfits an Wasser, Sulfat usw. Die Umsetzung findet am besten in nicht zu stark verdünnten Flüssigkeiten statt. Jedes Kubikzentimeter einer $n/_{10}$-Natronlauge entspricht hierbei 0,012692 g Jod. Diese Methode ist prinzipiell durchaus richtig, leidet aber an einem Fehler, der sie gerade zu Urprüfungen so gut wie unbrauchbar macht, da man sich kaum ein Sulfit verschaffen kann, das sicher ganz frei von Bisulfit, Thiosulfat und Carbonat ist. Das „chemisch reine" Natriumsulfit enthält nach Lunges Erfahrungen (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 235; 1904) meist etwas Carbonat.

Kalmanns Methode läßt sich natürlich auch umgekehrt zur Bestimmung von schwefliger Säure verwenden (was freilich kein Vorteil

gegenüber der direkten Titrierung mit Jodlösung, vielmehr weniger genau ist), sowie auch zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat, indem man in ein gemessenes Volumen titrierter Jodlösung die zu untersuchende Lösung aus einer Bürette zufließen läßt, bis eben Entfärbung eingetreten ist, dann mit Methylorange versetzt und mit $n/_{10}$-Natronlauge austitriert. Die dem verbrauchten Natron äquivalente Jodmenge entspricht dem Sulfit, die Gesamtmenge des Jods abzüglich der letzteren dem Thiosulfat.

Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 235; 1904) benutzt die Reaktion:

$$SO_2 + 2\,J + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Er verwendet $n/_{20}$-Lösungen an schwefliger Säure, läßt die schweflige Säure zur Jodlösung fließen und titriert die entstandenen Säuren mit Natronlauge und Methylorange.

Man beachte, daß nach den Beobachtungen von Finkener (Finkener-Rose, Quant. Anal., 6. Aufl., 1871, S. 937), Volhard (Lieb. Ann. 242, 94; 1887) u. a. die Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure oder Sulfit nur dann eine glatte ist, wenn die schweflige Säure oder Sulfitlösung unter Umrühren in die Jodlösung eingetropft wird, nicht umgekehrt, wo man zu wenig Jod verbrauchen würde.

Man verfährt nach Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 577; 1904) für genaue Analysen am besten so, daß man die schwefligsaure Lösung unter sanfter Bewegung des Gefäßes direkt unter die Jodlösung fließen läßt.

Die Erklärung der zu kleinen Zahlen beim Titrieren von schwefliger Säure und Sulfiten unter Zufügen von Jodlösung ist von Bunsen dahin gegeben worden, daß die Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure umkehrbar sei und nur bei sehr starker Verdünnung praktisch vollständig verlaufe. Volhard zeigte die Unhaltbarkeit dieser Erklärung und gibt als Grund den Ablauf folgender Reaktionsgleichungen an:

1. $SO_2 + 4\,HJ = S + 2\,H_2O + 4\,J;$
2. $2\,SO_2 + 4\,H_2O + 4\,J = 2\,H_2SO_4 + 4\,HJ.$

Berg (Chem. Zentralbl. 1903, I, 249) und Raschig (s. o.) erklären den Minderverbrauch an Jod einerseits durch die Verflüchtigung von schwefliger Säure, anderseits durch die Oxydationsfähigkeit von schwefliger Säure durch Luftsauerstoff, die nach Raschig besonders merkbar wird, wenn sie aus einem Salze in Freiheit gesetzt wird.

Rupp (Ber. 35, 3694; 1902) zeigt, daß man SO_2 auch in alkalischer, bicarbonathaltiger Lösung genau titrieren kann, doch nur in Form einer Rücktitration mit $^1/_4$stündiger Reaktionsdauer, da die Oxydationsgeschwindigkeit von Sulfiten wesentlich geringer, als die von freier schwefliger Säure ist.

Nach Ruff und Jeroch (Ber. 38, 409; 1905) sind gute Resultate mit dieser Methode nur dann zu erhalten, wenn die Rücktitration unterlassen und der Zutritt von Sauerstoff vermieden wird dadurch, daß man in einer Kohlensäureatmosphäre arbeitet und Mannit zusetzt.

Rupp (Ber. 38, 1903; 1905) erklärt die abweichenden Resultate von Ruff und Jeroch damit, daß diese Forscher die bicarbonathaltige Jodlösung zur Sulfitlösung fließen ließen, während Rupp und Finck (Ber. 35, 3694; 1902) umgekehrt verfahren, wodurch der Einfluß des Luftsauerstoffs ausgeschaltet wird, besonders wenn der Jodüberschuß dauernd vorherrscht.

Ashley (Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 69; 46, 211; 1905) setzt zur Bestimmung von schwefliger Säure und löslichen Sulfiten mindestens zweimal soviel Jod, als zur Oxydation erforderlich ist, zu der mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung der Substanz, deren Volumen nicht mehr als 100 ccm betragen soll. Hierauf wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und dann der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Nach den Versuchen von Topf (Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 137, 277; 1887), Förster und Gyr (Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 1; 1903) und Batey (The Analyst 36, 132; 1911) führt die Rücktitration von Jod mit Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu ganz falschen Werten.

Young (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1028; 1904) empfiehlt zur Titerstellung von Jodlösungen wasserfreies Thiosulfat, das aus der bei 30 bis 35° gesättigten wässerigen Lösung durch Abkühlen, Trocknen über Schwefelsäure und Erhitzen im Luftbade auf 80° erhalten wird.

Metzl (Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 156; 1906) und Lutz (ebenda 49, 338; 1906) empfehlen Brechweinstein zur Urprüfung, Bruhns (Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 277; 1906) Kaliumbichromat, Rosenthaler und Abelmann (Chem. Zentralbl. 1913, II, 1166) Quecksilberoxyd (s. S. 133).

Die Verwendung der Jodlösung (Jodometrie), meist in Verbindung mit der ihr entsprechenden Thiosulfat- oder Arsenlösung (s. u.), ist eine sehr ausgedehnte, u. a. zu folgenden Bestimmungen:

Schweflige Säure, die als Gas, ferner gelöst in Wasser in sehr verdünnten Lösungen, aber in jeder Konzentration in Lösungen ihrer Salze, durch Jod bestimmt wird, weshalb man freie SO_2 nur mit Natriumcarbonat abzustumpfen braucht. Die Sulfitlösung muß aber in die Jodlösung einfließen, nicht umgekehrt (S. 160).

Thiosulfate, die dabei in Tetrathionate übergehen (vgl. unten).

Chlor und Brom (freies), indem man dadurch aus Jodkalium Jod frei macht. Ebenso das Chlor der unterchlorigen Säure und der Hypochlorite. Nach Lunges Vorschlage kann man diese beiden nebeneinander bestimmen, da bei der Wirkung des Jods auf die erstere halb so viel Alkali frei wird, als bei den Hypochloriten und mithin die erstere durch den Überschuß von Alkali gemessen werden kann, der über 1 Äquivalent KOH auf 2 Äquivalente Jod entsteht:

$$HOCl + 2\,KJ = KOH + KCl + J_2$$
$$NaOCl + 2\,KJ + H_2O = 2\,KOH + NaCl + J_2.$$

Für Chlorkalktitrierung kann das jodometrische Verfahren gleichfalls verwendet werden, wird aber hier besser durch direkte Anwendung der Arsenlösung (S. 168) ersetzt.

Schwefelwasserstoff und Sulfide, nach der Reaktion: $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$; bei verdünnten, vor Luftsauerstoff geschützten Lösungen vollständig genau. Ebenso kann die Analyse aller Verbindungen ausgeführt werden, die bei der Zersetzung mit Salzsäure H_2S geben, durch Austreibung desselben und Absorption in Jodlösung.

Arsenige Säure: $As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,J = As_2O_5 + 4\,HJ$.

Mangandioxyd, andere Superoxyde.

Chlorsäure und Chromsäure sowie deren Salze, durch Zersetzung mit Salzsäure, Auffangen des frei werdenden Chlors in Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods. Auch eine große Anzahl von Restmethoden, bei denen Chromat im Überschuß zugesetzt und dieses zurücktitriert wird.

Auch zur Acidimetrie kann man diese Reaktion verwerten. Wenn man 1 Äquivalent Kaliumjodat mit überschüssigem Jodkalium vermischt, so erfolgt bei Zusatz einer Säure die Reaktion:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,J + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Wenn man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat oder Arsenit und Stärke bestimmt, so erreicht man die Acidimetrie mit der Genauigkeit der Jodometrie. Auf Grund dieser Reaktion kann man natürlich auch freie Alkalien bestimmen, indem man erst Normalsäure im Überschuß zugibt und dann diesen Überschuß wie oben mißt. (Gröger, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 353, 385; 1890.)

Wenn von manchen der Jodometrie eine weit größere Genauigkeit als der Alkalimetrie zugeschrieben wird, so ist dies insofern richtig, als die Jodstärkereaktion weitaus empfindlicher und in die Augen fallender, als der Farbenumschlag der alkalimetrischen Indicatoren ist. Aber wenn man die Flüchtigkeit des Jods und die auch hier genau wie überall wirkenden Unsicherheiten in der Kalibrierung der Meßgefäße und der Ablesungen bedenkt, so wird man verstehen, daß schließlich auch bei der Jodometrie eine Genauigkeit von $\pm\, ^1/_{1000}$ des Gesamtbetrages schon als gute Arbeit betrachtet werden kann, also dasselbe, was auch mit Phenolphthalein oder Methylorange bei gehöriger Vorsicht leicht erreicht oder sogar überschritten wird.

Zum Zwecke der Wiedergewinnung des Jods aus den Titrierflüssigkeiten dampfen Olig und Tillmans (Chem. Zentralbl. **1906**, I, 783) diese mit Soda ein, scheiden Quecksilbersalze (bei der Jodzahlbestimmung entstehend, siehe Bd. III, Abschnitt „Öle und Fette") ab, verdampfen zur Trockne, glühen unter dem Abzug zur Zerstörung von Schwefelsauerstoffverbindungen und kochen nach dem Erkalten die Masse mit Wasser aus. Jod wird aus den Filtraten durch Zusatz von starker Salzsäure und Kaliumbichromat abgeschieden, mit Wasser gewaschen und resublimiert. Die Waschwässer werden nach dem Zusatz von Thiosulfat mit den ursprünglichen Rückständen vereinigt.

Eine Ausscheidung des Jods kann auch durch Zusatz von etwas Nitrit und Säure und Durchblasen von Luft oder Sauerstoff erfolgen.

Natriumthiosulfatlösung.

Man löst für eine $n/_{10}$-Lösung 24,820 g des reinen, krystallisierten Salzes $Na_2S_2O_3$, 5 H_2O in gut ausgekochtem Wasser (nach Abel, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 479; 1913, soll nur aus Glasgefäßen destilliertes Wasser verwendet werden) und verdünnt es mit ebensolchem, wieder erkaltetem Wasser auf 1 l.

Reines Thiosulfat erhält man nach Meineke (Chem.-Ztg. 18, 33; 1894), indem man das als „chemisch rein" käufliche Präparat mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und es dann mit starkem Alkohol zu feinem Pulver verreibt. Die breiige Masse wird auf einem Saugfilter mit reinstem Äther ausgewaschen, darauf so lange Luft durchgesaugt, bis der Äther nahezu verdunstet ist, das Salzpulver vom Filter abgenommen und, lose mit Papier bedeckt, 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, worauf es in einer dicht schließenden Glasflasche aufbewahrt wird. Dieses Salz ist nach Meineke so rein (99,99%), daß man es zur Urprüfung der Jodlösungen benutzen könne, wogegen jedoch sehr gewarnt werden muß, da der Wassergehalt keineswegs als sicher angenommen werden kann.

Reines Thiosulfat soll sich ohne alle Trübung in Wasser lösen, mit Bariumchlorid keinen Niederschlag geben (was auf Sulfat, Sulfit oder Carbonat deuten würde) und Phenolphthalein nicht röten (Carbonat). Auch Sulfid und Chlorid müssen abwesend sein.

Die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat in neutraler Lösung geschieht unter Bildung von Tetrathionat: $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$. [Nach Raschig (Ber. 48, 2088; 1915) erfolgt diese Reaktion in zwei Teilreaktionen, und zwar $Na_2S_2O_3 + J_2 = NaJ + NaJS_2O_3$ und $NaJS_2O_3 + Na_2S_2O_3 = NaJ + Na_2S_4O_6$. Nach den Untersuchungen von Topf (Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 137, 277; 1887), Batey (The Analyst 36, 132; 1911) und Abel (Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 395; 1912) ist der Reaktionsvorgang in alkalischer Lösung gemäß: $Na_2S_2O_3 + 4\,J_2 + 10\,NaOH = 2\,Na_2SO_4 + 8\,NaJ + 5\,H_2O$, also Bildung von Sulfat. Soll Thiosulfat in alkalischer Lösung bestimmt werden, so wird nach Abel (l. c.) sofort nach dem Zusatz des Alkalis Jodlösung in beträchtlichem Überschusse zugefügt und nach erfolgtem Ansäuern der Überschuß des Jods zurücktitriert (vgl. auch Kolthoff, Chem. Zentralbl. 1919, IV, 132). Tetrathionate sind auch in großer Verdünnung gegen (OH)-Ionen sehr empfindlich. Jodtitrationen wären demnach nur in bicarbonathaltiger Lösung durchzuführen (Chapin, Chem. Zentralbl. 1916, I, 1041).] Man setzt, wo es angeht, die Jodlösung aus einer Bürette der Thiosulfatlösung zu, die neutral sein soll (schon schwache Säuren, wie z. B. Kohlensäure, würden freie Thioschwefelsäure bilden, die in H_2O, SO_2 und S zerfällt, wodurch natürlich der Wirkungswert der Lösung geändert wird). Die Anwesenheit von nicht zu starker Säure in der Jodlösung beeinflußt die Titration mit Thiosulfatlösung nicht, da die Umsetzungsgeschwindigkeit dieser mit der Jodlösung bedeutend größer ist, als die Zerfallsgeschwindigkeit der freien unter-

schwefligen Säure. Sowie Jod im Überschuß vorhanden ist, zeigt sich eine schwache gelbe Färbung. Schärfer ist der Umschlag bei Gegenwart von Stärkelösung, indem blaue Jodstärke entsteht (nur bei gewöhnlicher Temperatur!). Man darf nie die Stärkelösung bei überschüssiger Jodlösung zusetzen, also etwa, wenn man mit dieser beginnt und Thiosulfat- oder Arsenlösung aus einer Bürette einfließen läßt, da hierbei die Stärke vom Jod, unter teilweisem Verbrauche von diesem, in anders gefärbte Verbindungen zersetzt wird. In diesen Fällen darf man die Stärkelösung erst gegen das Ende zusetzen, wenn nur noch sehr wenig Jod vorhanden ist.

Es ist ferner, besonders bei Verwendung sehr verdünnter, z. B. $n/_{100}$-Jodlösung, zu berücksichtigen, daß man bei der Titerstellung sowohl wie bei der Analyse für ungefähr gleiche Konzentration des Jodids zu sorgen hat, da die Blaufärbung mit Stärke nicht nur von der Anwesenheit des Jodids, sondern auch in hohem Maße von seiner Konzentration abhängt (Treadwell, Quant. Anal., 1921, S. 556).

Hat man eine sonst richtig gestellte Jodlösung, so kann man die Thiosulfatlösung aus gewöhnlichem „reinen" Salze des Handels darstellen, dann mit der Jodlösung vergleichen und korrigieren.

Eine weitere Kontrolle der Thiosulfatlösung, die zugleich als Urprüfung für diese und indirekt für die Jodlösung dient, kann in folgender Weise vorgenommen werden. Man stellt sich reines und trockenes Jod her, indem man ca. 5 g käufliches Jod (das als Verunreinigungen Chlor, Brom, Jodsäure enthält) mit ca. 2 g Jodkalium feucht, eventuell unter Zusatz von etwas CaO verreibt, in einem Schälchen oder Becherglas auf einem Sandbad oder einer Asbestplatte langsam erhitzt, bis sich reichliche Dämpfe erheben, und nun mit einem Trichter, dessen Mündung lose verstopft ist, das Schälchen oder mit einem wassergekühlten Kölbchen das Becherglas bedeckt. Man läßt nun den größten Teil des Jods an die kühleren Flächen ansublimieren, befreit diese nach beendeter Sublimation vom Jod mittels eines Glasspatels und sublimiert nun nochmals ohne Anwendung von Jodkalium. Das so gewonnene Jod bewahrt man in einem Chlorcalciumexsiccator mit nicht eingefettetem Deckel auf. (Nach Treadwell, a. a. O. S. 551, zieht Jod, über Schwefelsäure stehend, von dieser an und greift auch Fett an, wobei sich Jodwasserstoff bildet.)

Man beschickt zwei oder drei kleine Wägegläschen mit tadellos eingeschliffenen Stopfen mit je 2 bis $2^1/_2$ g gepulvertem, reinen Jodkalium (frei von jodsaurem Kali, was man dadurch erkennt, daß bei Zusatz von Salzsäure zu einer nicht zu konzentrierten Lösung nicht sofort eine Gelbfärbung eintritt, siehe hierzu Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 1035; 1909), fügt 0,5 ccm Wasser (nicht mehr) zu, verschließt und wägt. Nun öffnet man die Gläschen, wirft in jedes 0,4 bis 0,5 g reines Jod, verschließt sofort und wägt wieder. Das Jod löst sich in der konzentrierten Jodkaliumlösung fast augenblicklich auf. Man schiebt das verschlossene Gläschen durch den Hals eines vorher mit 200 ccm Wasser und ca. 1 g Jodkalium beschickten Erlenmeyerkolbens von 500 ccm Inhalt, entfernt den Stopfen und läßt diesen rasch mitsamt

dem Gläschen hinunterfallen. Man läßt nun sofort unter ständigem Schütteln die Thiosulfatlösung zufließen, und wenn die Farbe nur noch hellgelb ist, setzt man ein wenig Stärkelösung zu und titriert genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung in Kubikzentimetern, multipliziert mit 0,012692, ist gleich dem angewendeten Gewichte von Jod, wenn die Lösung richtig war.

Zweckmäßig gibt man in den Erlenmeyerkolben von vornherein einen größeren Anteil der Thiosulfatlösung, um die Jodkonzentration herabzusetzen und titriert den Jodüberschuß aus.

Für Herstellung größerer Mengen von reinem Jod setzt man nach Cl. Winkler dem Rohjod außer 5% Jodkalium, noch 10% gebrannten Kalk zu, um das Wasser zu binden, und bedeckt das Gefäß mit einem mit Wasser gefüllten Kolben, an dem sich das sublimierende Jod ansetzt.

De Koninck (Chem.-Ztg. 27, 192; 1903) bereitet reines Jod zur Titerstellung, indem er 1 T. Jodkalium (vorher zur Entfernung von Jodcyan mit etwas Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert) mit 1³/₄ T. vorher geschmolzenem Kaliumbichromat, beide fein gepulvert und getrocknet, innig mengt, zur beginnenden Rotglut erhitzt und das übergehende Jod kondensiert.

Lean und Whatmough (Journ. Chem. Soc. 73, 148; 1898; Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 443; 1903) wollen das reinste Jod durch Erhitzen von Kupferjodür darstellen.

Meineke (Chem.-Ztg. 16, 1219; 1892) stellt chemisch reines Jod zur Urprüfung durch Fällung einer Lösung von gleichen Teilen von Jodkalium und Kaliumjodat mit Schwefelsäure her. Er empfahl später (ebenda 19, 2; 1895) das schon früher von C. v. Than (Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 477; 1877) vorgeschlagene Kaliumbijodat, das sich in vorzüglicher Reinheit im Handel finde, und dessen selbst verdünnte Lösung durchaus haltbar sei. Die Reaktion verläuft in saurer Lösung wie folgt:

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 6\,J_2 + 11\,KCl + 6\,H_2O.$$

Demnach entsprechen 389,95 T. reinem Kaliumbijodat 1523,0 T. Jod, resp. 1000 ccm $n/_{10}$-Jodlösung verlangen 3,258 g Kaliumbijodat.

Zur Titerstellung bringt man in ein Becherglas eine möglichst konzentrierte, wässerige Lösung von 1 bis 2 g reinem Jodkalium, setzt zuerst 5 ccm reine Salzsäure (1 : 5) und dann 20 bis 25 ccm Bijodatlösung hinzu. Man verdünnt nunmehr auf ca. 200 ccm und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Diese Methode scheint sehr bequem namentlich zur wiederholten Kontrolle der Thiosulfatlösung zu sein, indem man sich für diesen Zweck eine (gut haltbare) Lösung des Bijodats herstellt. Aber es wäre ein großer Irrtum, wenn man sich auf die „chemische Reinheit" irgend eines käuflichen Bijodats verlassen wollte. Das Salz kann ebenso leicht zu viel, wie zu wenig Jodsäure enthalten. Nach Lunges Versuchen (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 225, 233; 1904) zeigten Präparate aus den allerersten Bezugsquellen keineswegs solche Resultate, daß man sich darauf als auf „Ursubstanzen" verlassen konnte, und auch Umkrystallisieren

mit oder ohne Zusatz von freier Jodsäure führte nicht weiter (s. a. Kolthoff, Chem. Zentralbl. 1919, IV, 484).

Übrigens zeigte sich dabei das von Jul. Wagner empfohlene Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure nicht ausreichend und es mußte, wie es auch Meineke empfiehlt, zum Trocknen bei 100° gegriffen werden, wobei eine merkliche Zersetzung nicht stattfand. Auch Treadwell (a. a. O. S. 552) warnt davor, das käufliche Bijodat als wirklich rein anzunehmen. Will man also Kaliumbijodat als Titersubstanz benutzen, so muß man erst seinen Wirkungswert bestimmen, was aber nicht direkt auf acidimetrischem Wege angeht (vgl. S. 137), sondern mittels einer auf anderem Wege eingestellten Natriumthiosulfatlösung geschehen müßte. Dadurch wird der Wert des Bijodats als „Ursubstanz" aufgehoben. Es verbleibt nur noch seine Anwendung in Form einer anderweitig zu kontrollierenden Lösung zur zeitweiligen Kontrolle der Thiosulfatlösung. Man wird also lieber, was gegenüber allen übrigen Vorschlägen für die jodometrische Urprüfung geltend gemacht werden muß, auf die S. 163 beschriebene Prüfung mit reinem Jod zurückkommen! Caspari (Chem. Zentralbl. 1904, II, 1480) empfiehlt wiederum die Anwendung von Kaliumbijodat, Riegler (Chem. Zentralbl. 1907, I, 503) die von Ammoniumtrijodat $NH_4H_2(JO_3)_3$.

Riegler (Chem. Zentralbl. 1897, I, 1169) empfiehlt zur Titerstellung des Thiosulfats krystallisierte Jodsäure, wogegen Walker (Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 99; 1898) Einwendungen erhebt. Kratschmer empfiehlt Natriumbromat (Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 546; 1885).

Zulkowsky (Journ. f. prakt. Chem. 103, 351; 1868) und dann Crismer (Ber. 17, 642; 1884) empfehlen normales Kaliumchromat, dessen Nachteile aber von Meineke (Chem.-Ztg. 19, 3; 1895) hervorgehoben werden.

Jul. Wagner (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 951; 1898) zieht den anderen Reagenzien das Kaliumbichromat unter ganz bestimmten Bedingungen vor. Behufs Titerstellung werden ca. 0,2 g chemisch reines und bei 130° getrocknetes Kaliumbichromat (auf 0,001 g genau) gewogen und in ca. 50 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer mit 5 ccm Salzsäure (1 : 5) versetzten, konzentrierten wässerigen Jodkaliumlösung (1 bis 2 g reines Jodkalium) zugefügt und vor dem Rücktitrieren des ausgeschiedenen Jods mit 500 bis 600 ccm Wasser verdünnt. Der Farbenumschlag erfolgt von Blau in Hellgrün, da trotz der starken Verdünnung die Eigenfarbe des Chromchlorids sich kenntlich macht.

Bruhns (Journ. f. prakt. Chem. [2] 93, 95, 312; 1916 und ebenda 95, 37; 1917) empfiehlt ebenfalls das Kaliumbichromat als Urtitersubstanz (s. a. Kolthoff, Chem. Zentralbl. 1919, IV, 484).

Dietz und Margosches (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 317; 1903 und 18, 1516; 1905) verwenden Kaliumchlorat, aus dem durch Zusatz von Salzsäure und Jodkalium das genaue Äquivalent an Jod freigemacht wird.

Mit gutem Vorteil läßt sich mit Hilfe einer nach Sörensen (S. 148) eingestellten Permanganatlösung nach Volhard eine Titerstellung der Thiosulfatlösung durchführen (S. 154).

Plimpton und Chorley (Journ. Chem. Soc. **67**, 315; 1895) empfehlen das (sehr schwer lösliche) Bariumthiosulfat für die Jodometrie. Mutnianski (Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 220; 1897) hebt hervor, daß eine bei 17,5° C gesättigte Lösung dieses Salzes genau $^1/_{100}$ normal ist.

Zuweilen, vor allem mit $n/_{100}$-Jodlösung, wird man auch eine $n/_{100}$-Thiosulfatlösung brauchen, die man jedoch immer frisch herstellen muß, da sie sich nicht lange hält. Auch die $n/_{10}$-Lösung ist nicht unbedingt haltbar. Kohlensäure in Gegenwart von Sauerstoff und Sonnenlicht wirken auf sie ein. Topf (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 150; 1887), der diese Verhältnisse genau untersucht hat, empfiehlt Bereitung der Lösung mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser, Aufbewahrung an einem kühlen, vor direktem Sonnenlichte geschützten Orte und geringen Zusatz von Kaliumcarbonat (nicht Ammoniumcarbonat), was aber den Zusatz von freier Säure zur Jodlösung beim Titrieren bedingt; ferner Überschichtung mit Petroleumäther in einer Flasche, die mit Kohlendioxydabsorptionsvorrichtung gegenüber der Luft versehen ist und aus der man die Lösung mittels eines Hebers entnimmt. Letztere Vorrichtung wird wohl selten angewendet und lieber die Lösung in Zwischenräumen von etwa 2 Monaten durch Urprüfung kontrolliert. Kolthoff (Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 309) empfiehlt zur Haltbarmachung einen Zusatz von 10 mg HgJ_2 auf 1 l.

Nach Treadwell (a. a. O. S. 550) kann man sich alle Umständlichkeiten mit Bezug auf Kohlensäurefreiheit usw. bei Bereitung und Aufbewahrung der Thiosulfatlösung ersparen, wenn man diese aus käuflichem „reinen" Salze mit beliebigem destillierten (auch CO_2-haltigen) Wasser bereitet und mindestens eine Woche stehen läßt, ehe man ihren Titer stellt. Die Kohlensäure hat dann ihre Wirkung getan, der entstandene Schwefel hat sich ausgeschieden und die Lösung hält sich von nun an ohne weitere Veränderung. Ein Zusatz von Ammoniumcarbonat ist durchaus zu verwerfen. Zweckmäßig bewahrt man die Vorratslösungen in völlig gefüllten Flaschen am besten aus braunem Glas auf, worin sie sich über ein Jahr unverändert halten.

Arsenlösung.

Eine Lösung von arseniger Säure reagiert mit Jod wie folgt:

$$As_2O_3 + 2\,J_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HJ + As_2O_5.$$

Der Prozeß ist umkehrbar und geht nur dann vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich, wenn die entstehende Halogenwasserstoffsäure durch Neutralisation entfernt wird. Da Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate Jod verbrauchen, dürfen sie nicht zur Neutralisation verwendet werden, Alkalibicarbonate, welche gegenüber Jod praktisch wirkungslos sind, eignen sich für den Zweck der Neutralisierung, nach Washburn (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 31; 1908) auch Natriumborat und am besten Natriumphosphat Na_2HPO_4 (s. a. Thiel und Meyer, Zeitschr. f. anal. Chem. **55**, 177; 1916 und Kolthoff, Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 134).

Chlor oder Brom wirken in alkalischen Lösungen ebenso wie Jod. Man kann deshalb in sehr vielen Fällen die Arsenlösung an Stelle von Thiosulfat zusammen mit Jodlösung gebrauchen, wobei sie vor der Thiosulfatlösung den Vorzug unbeschränkter Haltbarkeit besitzt. Ihre Hauptverwendung ist allerdings die zur Bestimmung des „bleichenden Chlors" in Chlorkalk und alkalischen Hypochloriten, wobei der Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier angezeigt wird (s. bei Chlorkalk).

Man verwendet zur Herstellung dieser Lösung käufliche, reine, gepulverte, arsenige Säure, welche man prüft (dies ist sehr notwendig!), ob sie beim Sublimieren (Vorsicht!) aus einem Schälchen in ein Uhrglas nicht anfangs ein gelbliches Sublimat (von As_2S_3, das leichter flüchtig ist) gibt und sich bei stärkerem Erhitzen ganz verflüchtigt. Nach Merck (Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit S. 6) soll bei der Prüfung auf Schwefelarsen durch Zusatz von zwei Tropfen Bleiacetatlösung zu einer Lösung von 5 g Arsentrioxyd in 5 ccm Natronlauge und 15 ccm Wasser keine Veränderung eintreten. Erweist sie sich als ungenügend rein, so wird sie durch Umkrystallisieren aus heißer Salzsäure (1 : 2) — Arsentrisulfid bleibt ungelöst — gereinigt. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und bei Wasserbadtemperatur getrocknet. Vor dem Gebrauche läßt man das Pulver einige Zeit im Exsiccator über Chlorcalcium und kann es dann ohne besondere Vorsichtsmaßregeln abwägen, da es nicht hygroskopisch ist.

Zur Bereitung einer $n/_{10}$-Lösung wägt man 4,9480 g arsenige Säure genau ab und löst obige Menge in einer Porzellanschale in möglichst wenig heißer Natronlauge. Die Lösung wird in einen Literkolben gegossen, die Schale nachgespült, ein Tropfen Phenolphthaleinlösung zugefügt und nun reine, verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung zugefügt. Dann gibt man ca. 20 g Natriumbicarbonat, in 500 ccm Wasser gelöst, hinzu und füllt bis zur Marke auf. Die Lösung ist durchaus haltbar (siehe hierzu Reinthaler, Chem. Ztg. 35, 593; 1911 und 36, 173; 1913) und äquivalent mit 0,003546 g Chlor oder 0,012692 g Jod pro Kubikzentimeter.

Bei Anwendung von reiner und trockener arseniger Säure wird diese Lösung von vornherein richtig sein. Man kann sie aber noch kontrollieren, was man namentlich bei Bereitung größerer Mengen nicht versäumen sollte, mit Hilfe von reinem Jod, genau wie dies S. 164 für Thiosulfat beschrieben ist.

1000 ccm $n/_{10}$-Jodlösung resp. $n/_{10}$-Natriumthiosulfat oder $n/_{10}$-Arsenigsäurelösung entsprechen 3,546 g Chlor, 2,0427 g Kaliumchlorat, 7,992 g Brom, 1,603 g Schwefel, 3,203 g Schwefeldioxyd, 15,812 g Natriumthiosulfat, 1,704 g Schwefelwasserstoff, 2,400 g Ozon, 1,701 g Wasserstoffsuperoxyd, 6,357 g Kupfer, 4,347 g Braunstein, 3,748 g Arsen, 4,948 g arseniger Säure, 6,010 g Antimon, 7,21 g antimonige Säure.

Silberlösung und Rhodanlösung.

Die Silberlösung wird zur maßanalytischen Bestimmung von Chloriden durch Ausfällung von AgCl unter Benutzung von gelbem Kaliumchromat oder von Kaliumarseniat als Indicator da verwendet, wo es nicht auf äußerste Genauigkeit, sondern auf schnelle Arbeit ankommt, ferner zur Bestimmung von Cyanid. Ihre Darstellung ist äußerst einfach, da das krystallisierte Silbernitrat chemisch rein und trocken im Handel vorkommt und nur zur Vorsicht vor der Abwägung im Exsiccator aufbewahrt werden muß. Man erhält eine $n/_{10}$-Lösung durch Auflösen von 16,989 g Silbernitrat zu einem Liter; jedes Kubikzentimeter zeigt dann 0,003546 g Cl, 0,003647 g HCl, 0,005846 g NaCl usw. an.

Zuweilen zieht man eine Lösung vor, die direkt 0,001 g NaCl pro Kubikzentimeter anzeigt; man bereitet sie durch Auflösen von 2,906 g Silbernitrat zu einem Liter.

Um diese (von F. Mohr herstammende) Methode auszuführen, darf man nie in saurer Lösung arbeiten. Wenn die Lösung sauer ist, so setzt man Ammoniak, Kaliumhydroxyd oder Natriumcarbonat zu, wovon ein geringer Überschuß nichts schadet, während der geringste Überschuß von Säure die Reaktion stört. Sauer reagierende Salze wie $AlCl_3$ werden mit einem Überschuß von Natriumacetat versetzt. Man läßt in die chloridhaltige Flüssigkeit, der man 4 bis 5 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von gelbem Kaliumchromat zugesetzt hat, die Silberlösung unter tüchtigem Umrühren einlaufen, bis der anfangs weiße Niederschlag eine beim Rühren nicht mehr verschwindende, rötliche Farbe angenommen hat, die man bei künstlicher Beleuchtung sogar besser als bei Tageslicht sieht, weil dann das Gelb der Lösung, aber nicht das Rot des Niederschlages verschwindet. Man braucht allerdings einen Überschuß von etwa 0,2 ccm der $n/_{10}$-Silberlösung, den man von der verbrauchten Menge abziehen muß. Die Korrektur ist von der Flüssigkeitsmenge abhängig und wird am besten durch einen blinden Versuch ermittelt. (Eine Korrektionstabelle enthält der Abschnitt „Trink- und Brauchwasser".) Wenn man arsensaures Natron als Indicator anwendet, so ist der Umschlag noch schärfer und eine Korrektion für Mehrverbrauch nicht am Platze (Lunge). Einen überstürzten Versuch kann man durch Zusatz von $n/_{10}$-Chlornatriumlösung korrigieren.

Bei dem Verfahren von Volhard (Ann. 190, 49; 1878) kann man in saurer Lösung arbeiten. Man braucht dazu außer der $n/_{10}$-Silberlösung eine Lösung von chlorfreiem Rhodanammonium, die man durch Auflösen von 7,5—8 g des (immer feuchten) Salzes zu einem Liter und genaues Einstellen auf die Silberlösung erhält. Einmal eingestellt, ist der Titer vollkommen beständig. Als Indicator dient eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Ferriammoniumsulfat (Eisenalaun), von der man 5 ccm zu 200—300 der zu titrierenden Flüssigkeit setzt. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der Silberlösung mit 200 ccm Wasser, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung zu und, falls dadurch eine Färbung entsteht, so viel Salpetersäure, bis diese verschwindet. Nun läßt man die Rhodanlösung unter Umrühren einlaufen; das Auftreten

einer rosa Farbe zeigt das Ende der Reaktion, was infolge des Zusammenballens des Rhodansilbers leicht zu sehen ist. Der Vorgang ist folgender: $AgNO_3 + KCNS = AgCNS + KNO_3$. Ist die Ausfällung des schwerlöslichen Silberrhodanats beendet, so erzeugt der nächste, im Überschuß zugesetzte Tropfen der Rhodanlösung eine rosa Färbung infolge Bildung von Eisenrhodanat $Fe(CNS)_3$. Henriques hebt hervor, daß man immer die Rhodanlösung zur Silberlösung laufen lassen muß, nicht umgekehrt. Nachdem die so geprüfte Rhodanlösung in derselben Weise, wie es S. 129 beschrieben ist, korrigiert und in eine $n/_{10}$-Lösung umgewandelt worden ist, dient sie zur Chlorionbestimmung wie folgt. Man setzt zu der zu analysierenden Lösung so viel von der $n/_{10}$-Silberlösung, bis alles Chlorion als AgCl ausgefällt und noch ein Überschuß von Silberlösung vorhanden ist, den man nun nach Zusatz von Eisenalaun durch die $n/_{10}$-Rhodanlösung zurücktitriert. Die Differenz zwischen der verbrauchten Silberlösung und Rhodanlösung zeigt das Chloridchlor.

Drechsel (Journ. f. prakt. Chem. 15, 191; 1877) und Rosanoff und Hill (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 269; 1907) weisen darauf hin, daß Eisenrhodanid durch Chlorsilber zersetzt werde nach der Gleichung $Fe(CNS)_3 + 3\,AgCl = FeCl_3 + 3\,AgCNS$, und daß deshalb bei der Volhardschen Titration zur Bestimmung der Chloride das ausgefällte Chlorsilber vor der Rücktitration mit der Rhodanlösung abfiltriert werden müsse. Man verwirft die ersten durch das Filter durchgehenden Anteile und titriert von den späteren einen aliquoten Teil des Ganzen. (S. a. Rose, Journ. Chem. Soc. London 77, 232; 1900.) Nach unveröffentlichten Versuchen von Berl spielt die Temperatur hier eine Rolle. Je höher die Temperatur, um so stärker ist der Umsatz von Chlorsilber mit Rhodaneisen. Man wird deshalb für genaue Versuche bei tiefer Temperatur, am besten bei 0^0, titrieren. Nach Hoitsema (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 647; 1904) scheint das frisch gefällte Rhodansilber die Fähigkeit zu besitzen, größere Mengen Rhodankalium zu adsorbieren, wodurch sich der Mehrverbrauch an Rhodankalium erklären ließe, was übrigens auch schon von Drechsel (s. o.) vermutet wurde.

Nach Alefeld (Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 79; 1909) und Rothmund und Burgstaller (Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 330; 1909) kann man nach folgenden Methoden, ohne zu filtrieren, zu richtigen Ergebnissen gelangen. Entweder man erhitzt die mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzte Chloridlösung so lange, bis das Silberchlorid sich zusammengeballt hat und titriert nach dem Erkalten den Überschuß des Silbernitrats mit Rhodanlösung zurück oder man versetzt in einer Stöpselflasche die mit überschüssigem Silbernitrat titrierte, salpetersaure Chloridlösung mit ca. 5 ccm Äther, schüttelt in der Kälte bis zur vollständigen Klärung und titriert hierauf mit Rhodanlösung unter Zusatz von Eisenalaun.

Silberrückstände werden aufgearbeitet, indem man mit Bariumchlorid versetzt, mehrere Male mit Wasser wäscht, das Silberchlorid in eine Schale gibt, die man in eine größere Schale stellt, die Zink enthält und mit Schwefelsäure gefüllt ist, so daß die kleinere Schale überdeckt ist. Das Silberchlorid wird zu metallischem Silber reduziert. Dieses wird

vollkommen ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, von Resten unzersetzten Silberchlorids abfiltriert, zur Trockne verdampft und mehrmals umkrystallisiert. Die Mutterlaugen wandern in die Silberrückstände zurück (Böckmann).

Allgemeine Bemerkungen über Maßanalyse.

In den meisten Fällen braucht man durchaus eine richtige Beleuchtung, um den Farbenumschlag bis auf einen Tropfen deutlich zu unterscheiden. Direktes Sonnenlicht kann ebenso schädlich sein, wie die ungenügende Beleuchtung an trüben Wintertagen oder an unpassenden Stellen des Arbeitsraumes. Wo es angeht, wird man die Büretten, schon der leichteren Ablesung halber, an einem Fenster, das womöglich gegen Norden gerichtet ist, aufstellen. Bei künstlicher Beleuchtung sind die Farbenumschläge meist weniger deutlich (besonders bei Lackmus), vor allem, wenn das Licht eine gelbe Farbe hat, während Auerlicht und gute elektrische Beleuchtung dem Geübten fast dieselbe Leichtigkeit der Beobachtung wie Tageslicht gewähren. (S. a. S. 99.)

Jedenfalls sollte man eine rein weiße Unterlage nicht nur unmittelbar unter dem Titriergefäße, sondern auch über eine größere Oberfläche des Tisches hinweg anwenden. Am schönsten und reinlichsten sind Tische mit Porzellanplatten, aber ein Bogen weißes Papier dient fast ebensogut; in vielen Fällen, z. B. beim Titrieren von Methylorange, ist es zweckmäßig, in flachen, weißen Porzellanschalen zu titrieren. Titriert man in Glasgefäßen, so muß man in zweifelhaften Fällen das Glas einmal im auffallenden, dann im durchfallenden Licht einmal von der Seite, dann wieder von oben herab betrachten, um sicher zu gehen, ob der Farbenumschlag wirklich eingetreten ist. Für den Anfänger wird es oft vorteilhaft sein, Vergleichslösungen in Gläsern von ähnlicher Größe mit beiden in Frage kommenden Farben (vor und nach dem Umschlage) und von gleicher Intensität der Färbung wie bei dem Versuchsglase selbst zur Hand zu haben.

Das bisher Gesagte gilt größtenteils auch von allen colorimetrischen Arbeiten.

Meist empfiehlt es sich, wenn man irgend im Zweifel ist, ob nicht die Farbenänderung schon eingetreten ist, zunächst den Stand der Bürette abzulesen, dann wieder einen Tropfen zuzusetzen, diesen aber nicht als verbraucht zu rechnen, wenn die Farbenänderung nur stärker, aber nicht qualitativ verschieden ausfällt. Noch sicherer ist es häufig, tropfenweise bis zur ganz entschiedenen Farbenänderung vorzugehen, um dann den genauen Umschlagspunkt nochmals durch Rücktitrieren mit der entsprechenden Normalflüssigkeit festzustellen.

Beim Titrieren ist, namentlich gegen das Ende, fortwährende Bewegung der Flüssigkeit erforderlich. Statt mit einem Glasstabe umzurühren, wobei leicht die einfließenden Tropfen von diesem abspritzen, ist es besser, das Glas gut umzuschwenken. Bei einem nicht über die Hälfte gefüllten Becherglase geht dies ohne Gefahr eines Überlaufens, besser noch bei Erlenmeyer-Kolben oder Rundkolben mit kurzem, weiten

Halse. Enghalsige Kolben sind nicht bequem, weil dabei die Tropfen aus der Bürette zufällig danebengehen können.

Um Übertitrieren zu vermeiden, stellen Schulz (Chem.-Ztg. **33**, 1187; 1909), sowie Orthner (ebenda **44**, 282; 1920) ein beiderseitig offenes, unten verengtes Glasrohr am Beginn des Titrierens ins Becherglas. Man titriert bis zum Farbenumschlag, hebt dann das Glasrohr, das noch mit unveränderter Flüssigkeit gefüllt ist, heraus, reinigt es und titriert endgültig aus. Bei der ersten Titration um ein geringes übertitrierte Lösungen sind dann eben gerade vor dem Umschlagspunkt. Hackl (Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 194; 1919) wendet für den gleichen Zweck einen kleinen Trichter mit langem Stiel an.

Über die Qualität des zu verwendenden Glases ist das Nötige schon S. 87 gesagt worden.

Beim Kochen in Porzellanschalen dürfen diese nie mehr als höchstens halb gefüllt sein, weil sonst durch Überspritzen leicht Verluste eintreten können.

Analyse mittels des elektrischen Leitvermögens[1]).

Von

Prof. Dr.-Ing. **Wilhelm Moldenhauer**, Darmstadt.

Aus wässerigen Lösungen von Elektrolyten läßt sich, falls die Lösung nur einen Körper enthält, dessen Konzentration durch Bestimmung des Leitvermögens der Lösung feststellen. Es ist diese Analysenmethode namentlich für verdünnte Lösungen der Bestimmung des spezifischen Gewichtes überlegen, sie beschränkt sich aber auf relativ gute Leiter, da bei sehr schlecht leitenden Elektrolyten kleine Verunreinigungen desselben oder des Lösungswassers unter Umständen erhebliche Fehler bedingen können.

Auch die Analyse eines Gemisches zweier bekannter Elektrolyte ist auf diesem Wege unter bestimmten Voraussetzungen möglich.

Weiter stellt die Beobachtung des Leitvermögens ein wichtiges Hilfsmittel bei der Titration von Säuren und Basen dar, namentlich dann, wenn in gefärbten Lösungen die Anwendung von Indicatoren schwierig oder unmöglich ist.

Versuchsanordnung.

Zur Ermittlung des Leitvermögens bedient man sich der Wheatstoneschen Brücke unter Verwendung von Wechselstrom und Benutzung eines Telephons als Nullinstrument. Fig. 56 zeigt die hierbei zu benutzende Schaltung. Ein auf einer Skala aufgespannter Widerstandsdraht ist

[1]) Literatur: Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. Leipzig und Berlin 1916. — Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. 3. Aufl. Leipzig 1910.

mit dem zu messenden Flüssigkeitswiderstande *F* und einem bekannten Widerstande *R* zu einem Kreise verbunden. Zwischen *F* und *R* mündet der eine Pol eines kleinen, durch einen Akkumulator gespeisten Induktoriums, während der andere Pol mittels des Schleifkontaktes *C* auf dem Brückendrahte verschoben werden kann. Das Telephon wird an die Enden des Brückendrahtes angeschlossen. Es fließt bei dieser Anordnung kein Strom durch das Telephon, wenn sich die Widerstände *F* und *R* verhalten, wie die Längen des Drahtes links und rechts vom

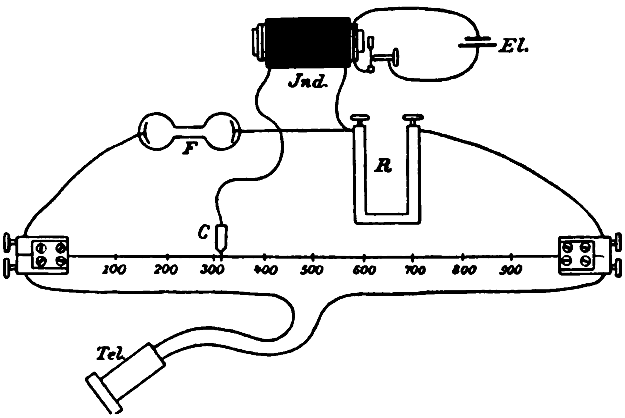


Fig. 56. Wheatstonesche Brücke.

Kontakte *C*. Nennen wir das linke Drahtstück *a*, das rechte *b*, so gilt die Gleichung:

$$F : R = a : b \text{ oder}$$

$$F = R\frac{a}{b}.$$

Als **Induktorium** ist nur ein kleiner Apparat mit nicht zu vielen Wickelungen brauchbar. Die Feder des Unterbrechers soll schnelle Schwingungen ausführen, so daß ein möglichst hoher Ton erzeugt wird, der im Telephon am deutlichsten zu hören ist. Um durch das Geräusch des Induktoriums während der Messung nicht gestört zu werden, verstopft man sich das nicht benutzte Ohr mit einem kleinen Gummistopfen oder mit angefeuchtetem Filtrierpapier und stellt das Induktorium in ein mit Filz ausgekleidetes Kästchen.

Als **Telephon** verwendet man ein gewöhnliches Bellsches Hörtelephon mit kleinem Widerstand (ca. 10 Ohm). Es soll mindestens 1 m von dem Induktorium entfernt sein. Vollkommen zum Schweigen ist das Telephon in der Regel nicht zu bringen, vielmehr muß auf ein Tonminimum eingestellt werden. Man suche dieses Minimum von beiden Seiten zu erreichen und nehme von beiden Einstellungen das Mittel. Das Induktorium ist nur gerade während der Ausführung einer Messung einzuschalten. Bei zu langem Stromdurchgang kann der Widerstand durch die Stromwärme beeinflußt werden.

Als **Vergleichswiderstand** dient ein gewöhnlicher Stöpsel-Rheostat bis zu 10 000 Ohm oder noch höher. Man mache bei den Messungen den Widerstand annähernd dem Flüssigkeitswiderstande gleich, so daß die Ablesung ungefähr in der Mitte des Meßdrahtes stattfindet, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung größer wird.

Der **Meßdraht** muß in seiner ganzen Länge vollkommen gleichmäßig sein. Statt ihn auszuspannen, kann man ihn bequemer auf einer Walze aufgerollt verwenden (Fig. 57).

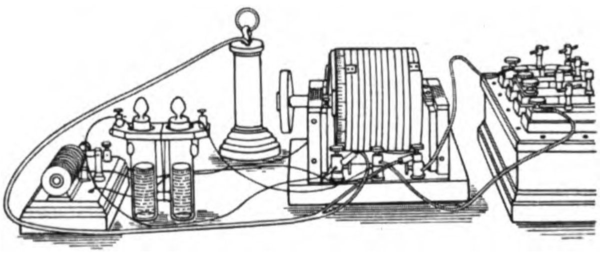


Fig. 57. Walzenmeßdraht.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten dienen Glasgefäße mit platinierten Platinelektroden. Für sehr große Widerstände sind auch blanke Elektroden brauchbar. Die Gestalt der Gefäße ist verschieden, je nachdem der zu messende Flüssigkeitswiderstand klein

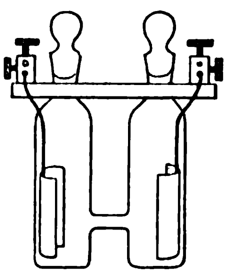


Fig. 58.

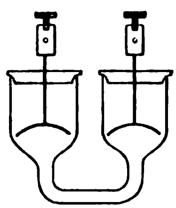


Fig. 59.

Leitfähigkeitsgefäße.

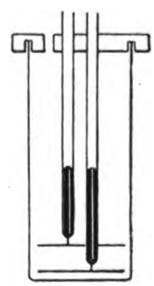


Fig. 60.

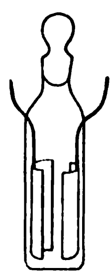


Fig. 61.

Leitfähigkeitsgefäße.

oder groß ist. Fig. 58 und 59 dienen für gut leitende, Fig. 60 und 61 für schlecht leitende Flüssigkeiten.

Fig. 62 stellt ein Tauchgefäß dar, das direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht wird, während das pipettenförmige, eventuell mit einem Heizmantel umgebene Gefäß, Fig. 63, zum Aufsaugen von Flüssigkeiten benutzt werden kann.

Da das elektrische Leitvermögen stark von der Temperatur abhängig ist, müssen alle Messungen, falls sie untereinander vergleichbar sein sollen, bei derselben Temperatur ausgeführt sein. Man stellt des-

halb die gefüllten Widerstandsgefäße längere Zeit vor der Messung in einen Thermostaten. Zweckmäßig wählt man die Temperatur von 18°, da für diese Temperatur das Leitvermögen der meisten Vergleichsflüssigkeiten bekannt ist. Arbeitet man bei anderen Temperaturen, so muß das Leitvermögen erst durch umständliche Rechnung auf die Normaltemperatur (18°) reduziert werden.

Will man mit einem Widerstandsgefäß eine Messung ausführen, so muß zunächst seine Widerstandskapazität bestimmt, d. h. festgestellt werden, welchen Widerstand das Gefäß zeigt, wenn es mit einem Elektrolyten vom Widerstande Eins gefüllt ist. Man kann zu dieser Eichung einen beliebigen Elektrolyten von bekanntem Leitvermögen verwenden.

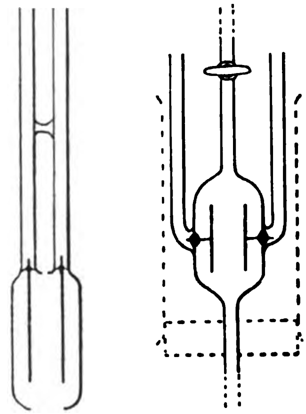


Fig. 62. Fig. 63.
Leitfähigkeitsgefäße.

Es sei dessen Leitvermögen $= \varkappa$ und es werde der Widerstand W gefunden, dann ist die Widerstandskapazität des Gefäßes:

$$C = \varkappa \,.\, W.$$

Umgekehrt berechnet sich alsdann das Leitvermögen des zu untersuchenden Elektrolyten $\varkappa_1$ wenn sein Widerstand gleich W_1 gefunden wird, nach der Formel:

$$\varkappa_1 = \frac{C}{W_1}.$$

Als Eichflüssigkeit ist für Gefäße mit großer Kapazität (Fig. 58 und 59) normal KCl-Lösung, $\varkappa_{18} = 0{,}09822$, für solche mit kleiner Kapazität (Fig. 60 und 61) $n/_{10}$-KCl-Lösung, $\varkappa_{18} = 0{,}01119$, sehr geeignet.

Anwendungen.

1. Die Lösung enthalte nur einen bekannten Stoff.

Zur Analyse muß eine Tabelle des Leitvermögens des betreffenden Stoffes bekannt sein oder zunächst hergestellt werden. (Reichliches Tabellenmaterial enthält Kohlrausch-Holborn, l. c.) Die zu dem durch Messung erhaltenen Werte gehörige Konzentration kann alsdann aus den benachbarten Werten der Tabelle interpoliert werden. Man habe z. B. für eine NaCl-Lösung das Leitvermögen 0,1425 bei 18° gefunden. Aus der Tabelle sind die folgenden benachbarten Werte zu entnehmen:

10%ige NaCl-Lösung $\varkappa_{18} = 0{,}1211$
15%ige „ $\varkappa_{18} = 0{,}1642$

Bei Zunahme um 5% vergrößert sich $\varkappa$ um $0{,}1642 - 0{,}1211 = 0{,}0431$, während das beobachtete Leitvermögen um $0{,}1425 - 0{,}1211 = 0{,}0214$

größer ist als dasjenige einer $10^0/_0$igen Lösung. Dieser Zunahme entspricht somit eine Zunahme des Prozentgehaltes um:

$$\frac{5 \times 0{,}0214}{0{,}0431} = 2{,}48.$$

Die NaCl-Lösung ist daher $12{,}48^0/_0$ig.

Die angestellte Berechnung hat zur Voraussetzung, daß sich $\varkappa$ gleichmäßig mit der Konzentration ändert, was auch bei den meisten mäßig konzentrierten Lösungen der Fall ist. Bei ungleichmäßiger Änderung von $\varkappa$ trägt man das bei der Analyse in Betracht kommende Kurvenstück der Tabelle auf Millimeterpapier auf und interpoliert graphisch. Weiter ist darauf zu achten, daß viele Elektrolyte bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum des Leitvermögens aufweisen, so daß ein und demselben Leitvermögen zwei verschiedene Konzentrationen entsprechen können. So besitzt das Leitvermögen von Schwefelsäure, das bei 30 Gewichtsprozent ein Maximum darstellt, bei 18° den gleichen Wert von 0,600 für $46{,}2^0/_0$ige wie für $17{,}6^0/_0$ige Säure.

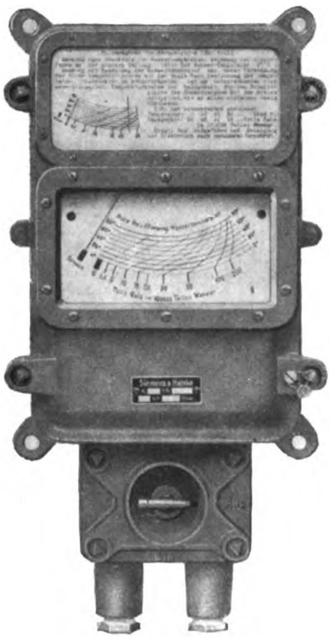


Fig. 64. Salzmeßgerät von Siemens und Halske.

Um zu entscheiden, ob man sich bei einer derartigen Messung oberhalb oder unterhalb des Maximums befindet, fügt man etwas Wasser zum Elektrolyten. Wird hierbei $\varkappa$ größer, so entspricht der gefundene Wert der höher konzentrierten Lösung, während das Kleinerwerden von $\varkappa$ anzeigt, daß das Maximum bereits überschritten ist.

In der Nähe eines Maximums ändert sich das Leitvermögen nur wenig mit der Konzentration, so daß Messungen, die bei solchen Konzentrationen vorgenommen werden, ungenaue Resultate liefern. Man verdünnt in solchen Fällen den Elektrolyten mit einer bestimmten Menge Wasser und berechnet aus dem alsdann erhaltenen Leitvermögen die Konzentration der ursprünglichen Lösung.

Durch Gegenwart erheblicher Mengen von Nichtelektrolyten, wie Alkohol, Zucker usw., wird das Leitvermögen von Elektrolyten beeinflußt. Will man einen Elektrolyten unter solchen Umständen bestimmen, so müssen erst Tabellen, die diesen besonderen Fall berücksichtigen, ausgearbeitet werden.

Siemens und Halske bauen Salzmeßgeräte (Fig. 64), mit deren Hilfe durch Messung des elektrischen Leitvermögens bei bekannter Temperatur der Salzgehalt einer Lösung unmittelbar ab-

gelesen wird. Solche Instrumente werden auch als registrierende ausgeführt.

Cain und Maxwell (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 852; 1919) bestimmen mit Hilfe des elektrischen Leitvermögens den C-Gehalt im Stahl, indem sie die zu untersuchende Probe im Sauerstoff- oder Luftstrom verbrennen und das gebildete Kohlendioxyd in Barytwasser einleiten, dessen Leitfähigkeit vor und nach der Analyse ermittelt wird.

2. Die Lösung enthalte zwei bekannte Elektrolyte.

Zur Analyse beider Stoffe müßte außer dem Leitvermögen noch eine zweite Eigenschaft der Lösung, wie das spezifische Gewicht oder das Lichtbrechungsvermögen ermittelt werden. Außerdem wären Tabellen erforderlich, welche die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von den beiden gleichzeitigen Konzentrationen darstellen. Die Aufstellung derartiger Tabellen könnte dann von Vorteil sein, wenn Gemische zweier bestimmter Körper ständig in einem Betriebe zu untersuchen wären.

3. Analyse eines im festen Zustande vorliegenden Gemisches zweier bekannter Salze.

Die Aufgabe, das Verhältnis zweier Salze bzw. den Grad der Verunreinigung eines Salzes durch ein zweites bekanntes Salz zu bestimmen, läßt sich einfach lösen, wenn es sich um Gemische von Salzpaaren handelt, bei denen entweder nahe verwandte Säuren an das gleiche Metall oder nahe verwandte Metalle an die gleiche Säure gebunden sind. So lassen sich beispielsweise nebeneinander bestimmen Chloride, Bromide, Jodide des gleichen Metalles oder Li-, Na-, K-, Rb-Salze einer und derselben Halogenwasserstoffsäure. Die mäßig verdünnten wässerigen Lösungen solcher Gemische zeigen Leitvermögen, die gleich dem arithmetischen Mittel aus dem Leitvermögen der einzelnen Salze sind. Stellt man also gleich konzentrierte Lösungen einmal von dem einen, ein zweites Mal von dem zweiten Salze und schließlich von dem aus $x + y$ Teilen der beiden Salze bestehenden Gemische her und bestimmt jedesmal die Leitfähigkeit, so wird, falls die Leitfähigkeiten der einzelnen Salze $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sind, das Leitvermögen des Gemisches, $\varkappa$ durch den Ausdruck:

$$\varkappa = \frac{x \varkappa_1 + y \varkappa_2}{x + y}$$

gegeben sein. Durch Umformen erhält man:

$$\frac{x}{y} = \frac{\varkappa_2 - \varkappa}{\varkappa - \varkappa_1}.$$

Da ferner $x + y = 100\%$ ist, so läßt sich mit Hilfe der beiden Gleichungen der Anteil beider Salze im Gemische ohne weiteres berechnen.

Auf die Wahl der Einheit kommt es bei diesen Bestimmungen nicht an, da obige Gleichung ja nur die Verhältnisse der Leitvermögen berücksichtigt. Die Kapazitätsbestimmung des Widerstandsgefäßes ist aus

diesem Grunde überflüssig. Auch die Höhe der Temperatur ist gleichgültig, falls sie nur während aller Messungen konstant bleibt.

Wie bei allen indirekten Analysen ist die Genauigkeit der Bestimmung eine beschränkte. Sie wird um so größer, je größer der Unterschied zwischen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ ist. Groß ist beispielsweise der Unterschied des Leitvermögens zwischen Alkalichloriden und Bromiden, vor allem aber zwischen Chloriden und Jodiden.

4. Neutralisationen.

a) Starke Säuren und starke Basen.

Fügt man zu HCl oder einer anderen starken Säure eine starke Base, wie NaOH, hinzu, so sinkt das Leitvermögen bis zu einem Minimum, um bei weiterem Laugenzusatz sofort wieder anzusteigen. Das Minimum entspricht genau dem Neutralisationspunkt. Da es zeitraubend ist, dieses Minimum durch direkte Beobachtung zu finden, stellt man seine Lage zweckmäßig graphisch fest. Man fügt zu der in einem Widerstandsgefäß befindlichen Säure nach und nach bestimmte Mengen von Lauge und trägt jedesmal das gemessene Leitvermögen sowie die zugefügte Laugenmenge auf Millimeterpapier als Koordinaten ein, wobei die durch den Laugenzusatz bewirkte Volumvergrößerung zu berücksichtigen ist. Die erhaltenen Punkte liegen, wie Fig. 65 zeigt, auf zwei Geraden, deren Schnittpunkt den Neutralisationspunkt darstellt.

In ganz gleicher Weise läßt sich eine starke Lauge durch eine starke Säure neutralisieren.

b) Schwache Säuren und starke Basen.

Bei der Neutralisation schwacher Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure usw. gibt man die Lauge (NaOH oder

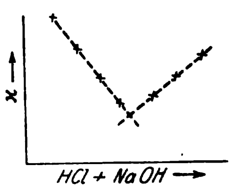


Fig. 65.

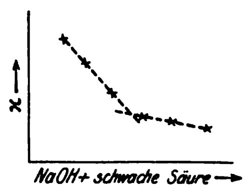


Fig. 66.

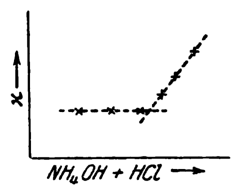


Fig. 67.

Neutralisationskurven.

KOH) zuerst in das Widerstandsgefäß und läßt die Säure allmählich zufließen. Hierbei zeigt sich zunächst eine schnellere, später eine langsamere Abnahme des Leitvermögens (Fig. 66). Der Neutralisationspunkt ist durch einen scharfen Knick der Kurve zu erkennen.

c) Schwache Base und starke Säure.

Neutralisiert man eine schwache Base, wie Ammoniak usw. mit Salzsäure, so verändert sich das Leitvermögen zunächst nur sehr wenig. Es nimmt aber sofort zu, sobald ein Überschuß der Säure zugegen ist (Fig. 67).

5. Allgemeine Anwendungen.

Äußerst genau lassen sich sehr kleine Mengen gelöster Stoffe durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen, falls das Lösungswasser völlig frei von anderen Verunreinigungen ist. Auch die Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte ist auf diesem Wege sehr sicher bestimmbar, doch gehören diese Untersuchungen wohl kaum zur technischen Analyse.

Über die Benutzung von Leitfähigkeitsmethoden bei der Untersuchung von Quellwasser und Meerwasser vgl. Kohlrausch und Holborn (l. c. S. 139).

Keeler (s. Referat Chem. Ztg. 45, 88; 1921) bespricht die technische Verwertung elektrischer Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung von Zucker, Kesselwasserkonzentrationen, Endpunkt der Verdampfung von Milch, Entdeckung von Oberflächenkondensatorbecken usw.

IV. Gasvolumetrie.

Hierunter verstehen wir, im Gegensatz zur Gasanalyse, solche Operationen, bei denen ein fester oder flüssiger Körper durch Entwicklung und Messung eines Gases bestimmt wird. Das betreffende Gas wird in den meisten Fällen von dem der Analyse unterworfenen Körper selbst abgegeben, wie Kohlendioxyd von Kalkstein, Stickstoff von Ammonsalzen, Stickoxyd von Nitraten, Sauerstoff von Superoxyden; doch kommt es vor, daß ein Teil desselben (bei Wasserstoffsuperoxyd usw. die Hälfte) von einem zugesetzten Reagens herstammt, und es kommen auch Fälle vor, wo dies ganz und gar der Fall ist (Wertbestimmung des Zinkstaubs durch den aus Wasser entwickelten Wasserstoff).

Zuweilen wird gar nicht das entwickelte Gas selbst, sondern eine diesem gleiche, von ihm verdrängte Luftmenge gemessen.

An dieser Stelle werden nur einige wenige der für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparate und Verfahren beschrieben, nämlich solche, welche sich für eine Reihe verschiedener Zwecke und in sehr vielen Laboratorien eingeführt haben. Apparate, die entweder überhaupt nur für einen Spezialzweck konstruiert sind oder nur in ganz bestimmten Industrien angewendet werden, finden ihren Platz in den betreffenden Abschnitten dieses Werkes.

Über die Eichung von gasvolumetrischen Apparaten vgl. S. 74.

Für wissenschaftliche und für die meisten technischen Untersuchungen wird das gefundene Gasvolumen auf Normalzustand, d. h. auf 0° C und 760 mm Druck reduziert. Hierzu dienen die von Lunge und von Berl berechneten Tafeln VIII und IX, sowie die Fluchtlinientafel X des Anhanges. In den Küsterschen, Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker finden sich Tabellen, welche diese Reduktion sehr rasch auf logarithmischem Wege zu machen gestatten (s. a. Wendriner, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 183; 1914). Wendriner vereinfacht die Berechnung in der Art, daß er, das letzte subtraktive Glied der logarithmischen Mariotteschen Gleichung: $\log V_0 = \log V + \log (b - f) - (\log T + 0{,}4446)$ in ein additives = R umrechnet. Die Werte von R bei verschiedenen Temperaturen sind:

t°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R	0,1192	0,1176	0,1161	0,1145	0,1129	0,1114	0,1098	0,1082	0,1067	0,1052	0,1036	0,1021

t°C	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
R	0,1006	0,0990	0,0975	0,0960	0,0945	0,0930	0,0915	0,0900	0,0885	0,0871	0,0856	0,0841

t°C	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
R	0,0826	0,0812	0,0797	0,0783	0,0768	0,0754	0,0740	0,0725	0,0711	0,0699	0,0683	0,0668

Beispiel: Das bei $t = 20^0$ und $b = 756$ mm feucht gemessene Volumen eines Gases = 47,30 ccm ist auf Normalbedingungen zu reduzieren:

$$\log V = 6749$$

$$\log (b-f) = 8666 \quad (f = \text{Wasserdampftension in mm Hg bei } t^0\ C)$$

$$R = \frac{0885}{6300}$$

$$V_0 = 42{,}66 \text{ ccm.}$$

Graphische Tabellen ermöglichen eine wesentliche Zeitersparnis bei der Ermittlung des auf Normalbedingungen reduzierten Gasvolumens (vgl. Farmer, The Analyst 35, 308; 1910 und Müller, Chem. Zentralbl. 1911, I, 106). Hofsäß (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 319; 1919) hat für genannten Zweck geeignete graphische Tabellen nebst zugehöriger zweckmäßiger Ablesevorrichtung angefertigt (zu beziehen als „Gasrechner" bei F. Lux, G. m. b. H., Ludwigshafen und Mannheim). Wo. Ostwald (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 359; 1919) hat eine ganz vorzügliche graphische Darstellung mit Hilfe der Fluchtlinien angegeben. Die Fluchtlinientafel des Anhanges ist nach diesem Prinzipe konstruiert.

Für manche technische Rechnungen (z. B. Gasausbeutebestimmung aus Calciumcarbid) bedient man sich des sogenannten „Technischen Volumens", d. i. das auf 15° und 760 mm (feucht) reduzierte Gasvolumen. Nach der Berechnungsart von Wendriner ist dem wie oben ermittelten $\log V_0$ noch der Ausdruck 0,0305 hinzuzuaddieren, um den $\log V_{techn}$ zu erhalten. Im oben gewählten Beispiel ist demnach $\log V_{techn} = \log V_0 + 0{,}0305 = 6300 + 0305 = 6605$; $V_{techn} = 45{,}76$ ccm. Häufig werden auch Volumenmessungen bezogen auf 15° und 1 Atmosphäre Druck angegeben (vgl. S. 277, daselbst auch Umrechnungsfaktoren).

In allen jenen Fällen, wo aus einem Volumen eines gemessenen Gases auf ein Gewicht eines Körpers geschlossen werden soll, dürfen nicht die berechneten, sondern die experimentell gefundenen Litergewichte als Grundlagen der Berechnung dienen. Die sonst begangenen Fehler sind besonders bei ihrem Verflüssigungspunkte nahen Gasen, wie z. B. bei Chlor, Kohlendioxyd usw., im Vergleich zu den Versuchsfehlern zu groß.

Tabelle VII.

Berechnung der bei gasvolumetrischen Arbeiten abgelesenen Kubikzentimeter auf Milligramm der gesuchten Substanz.

Als Grundlage dienen nicht die theoretischen Dichten, sondern die beobachteten.

ccm bei 0^0 und 760 mm	1	log	2	3	4	5	6	7	8	9
CO_2 = mg CO_2	1,9768	0,29597	3,9536	5,9304	7,9072	9,8840	11,8608	13,8376	15,8144	17,7912
CO_2 = mg $CaCO_3$	4,4968	0,65290	8,9936	13,4904	17,9872	22,4840	26,9808	31,4776	35,9744	40,4712
O = mg O	1,4292	0,15509	2,8584	4,2876	5,7168	7,1460	8,5752	10,0044	11,4336	12,8628
(O = mg O)[1]	0,7146	0,85406—1	1,4292	2,1437	2,8584	3,5730	4,2876	5,0022	5,7168	6,4314
O = mg MnO_2	3,8825	0,58912	7,7650	11,6475	15,5300	19,4125	23,2950	27,1775	31,0600	34,9625
O = mg Cl	3,1675	0,50072	6,3350	9,5025	12,6700	15,8375	19,0050	22,1725	25,3400	28,5085
N = mg N	1,2505	0,09709	2,5010	3,7515	5,0020	6,2525	7,5030	8,7535	10,0040	11,2545
N = mg NH_3	1,5200	0,18184	3,0400	4,5600	6,0800	7,6000	9,1200	10,6400	12,1600	13,6800
(N = mg N)[2]	1,2818	0,10782	2,5636	3,8454	5,1272	6,4090	7,6908	8,9726	10,2544	11,5362
(N = mg NH_3)[2]	1,5582	0,19263	3,1164	4,6746	6,2328	7,7910	9,3492	10,9074	12,4656	14,0238
NO = mg N	0,6256	0,79633—1	1,2513	1,8769	2,5024	3,1280	3,7536	4,3792	5,0048	5,6304
NO = mg NO	1,3403	0,12720	2,6806	4,0209	5,3612	6,7015	8,0418	9,3821	10,7224	12,0627
NO = mg N_2O_3	1,6974	0,22979	3,3948	5,0922	6,7896	8,4870	10,1846	11,8818	13,5792	15,2766
NO = mg HNO_3	2,8143	0,44937	5,6286	8,4429	11,2572	14,0715	16,8858	19,7001	22,5144	25,3287
NO = mg $NaNO_3$	3,7963	0,57936	7,5926	11,3889	15,1852	18,9815	22,7778	26,5741	30,3704	34,1874
NO = mg KNO_3	4,5152	0,65468	9,0304	13,5456	18,0608	22,5760	27,0912	31,6064	36,1216	40,6368
NO = mg NH_4NO_3[3]	3,5748	0,55325	7,1496	10,7244	14,2992	17,8740	21,4488	25,0236	28,5984	32,1732
NO = mg $NaNO_2$	3,0818	0,48880	6,1636	9,2454	12,3272	15,4090	18,4908	21,5726	24,6544	27,7362
NO = mg KNO_2	3,8008	0,57987	7,6016	11,4024	15,2032	19,0040	22,8048	26,6056	30,4064	34,2072
Cl = mg Cl	3,2191	0,50773	6,4382	9,6573	12,8764	16,0955	19,3146	22,5337	25,7528	28,9719
H_2S = mg H_2S	1,5392	0,18730	3,0784	4,6176	6,1568	7,6960	9,2352	10,7744	12,3136	13,8528

[1]) Bei den Wasserstoffsuperoxydmethoden, wo nur die Hälfte des ausgeschiedenen Sauerstoffs aus der Substanz stammt.
[2]) Bei den azotometrischen Methoden, wo die Kaliumbromatmethode 2,5% N zu wenig ergibt.
[3]) Bei der nitrometrischen Methode.

Ta-

Physikalische und chemische Kon-

Ein Gramm-Mol eines vollkommenen Gases = 22,412 l. Ein Liter eines der Gase, bezogen auf Luft als Einheit =

		A	B	C	D
		Molekulargewicht	Beobachtete Dichte 0° 760 mm Luft = 1	Molvolumen berechnet auf Grund der beobachteten Dichte	Beobachtetes Gewicht von 1 l Gas bei 0°, 760 mm
1.	Acetylen . . . . . C_2H_2	26,026	0,91204	22070	1,1791
2.	Äthan . . . . . . C_2H_6	30,06	1,049	22160	1,356
3.	Äthylen . . . . . C_2H_4	28,04	0,9754	22230	1,2609
4.	Ammoniak . . . . NH_3	17,03	0,5962	22094	0,7708
5.	Brom . . . . . . Br_2	159,84	5,5243 (bei 228°)	—	7,1418
6.	Bromwasserstoff . HBr	80,93	2,797	22370	3,6167
7.	Chlor . . . . . . Cl_2	70,92	2,491	22032	3,2191
8.	Phosgen . . . . . $COCl_2$	98,93	3,505	21830	4,531
9.	Chlorwasserstoff . HCl	36,47	1,2681	22246	1,6394
10.	Formaldehyd . . . HCHO	30,02	1,04 (ber.)	—	1,34 (ber.)
11.	Kohlendioxyd . . CO_2	44,005	1,52908	22258	1,9768
12.	Kohlenoxyd . . . CO	28,005	0,9673	22395	1,2507
13.	Luft . . . . . . —	—	1,0000	—	1,2928
14.	Methan . . . . . CH_4	16,037	0,5545	22363	0,7168
15.	Nitrosylchlorid . . NOCl	65,47	2,314	21880	2,9919
16.	Ozon . . . . . . O_3	48,00	1,624	22860	2,100
17.	Sauerstoff . . . . O_2	32,00	1,1055	22390	1,4292
18.	Schwefel . . . . . S_2	64,12	7,937 (bei 468°)	—	3,78 (bei 468°)
19.	Schwefeldioxyd . . SO_2	64,06	2,2638	21892	2,9266
20.	Schwefeltrioxyd . . SO_3	80,06	2,763 (ber.)	—	3,5722 (ber.)
21.	Schwefelwasserstoff H_2S	34,08	1,1906	22148	1,5392
22.	Stickstoff . . . . N_2	28,02	0,96727	22407	1,2505
23.	Stickoxydul . . . N_2O	44,02	1,5298	22258	1,9777
24.	Stickoxyd . . . . NO	30,01	1,0367	22393	1,3402
25.	Stickstoffperoxyd . NO_2	46,01	1,589 (ber.)	—	2,055
26.	Stickstoffperoxyd N_2O_4	92,02	3,181	22370	4,1126
27.	Stickstofftrioxyd . N_2O_3	76,02	3,18 (ber.)	—	4,1 (ber.)
28.	Wasser . . . . . H_2O	18,016	0,6219 (ber.)	·	0,8040 (ber.)
29.	Wasserstoff . . . . H_2	2,016	0,06952	22433	0,08987

belle VIII.

stanten von Gasen und Dämpfen.

vollkommenen Gases = 0,04462 × seinem Molekulargewichte. Spez. Gewicht $\frac{\text{Molekulargewicht}}{28,945}$ = 0,03455 × Molekulargewicht.

E i kg Gas entspricht Liter Gas 0°, 760 mm	F Spez. Gew. des flüssigen Gases bei 15°. Wasser von 4° = 1	G Dampfdruck des flüssigen Gases bei 15° in Atm. abs.	H Siede-punkt bei 760 mm	I Schmelz-punkt	K Krit. Tempe-ratur	L Krit. Druck-Atm.	
848	0,420	37,9	− 84	− 82	37	62	1.
737	0,466	32,3	− 84	− 172	32	49	2.
793	0,310	46 (6°)	− 105	− 169	10	51	3.
1297	0,6138	7,14	− 38,5	− 75	131	113	4.
140	3,13	0,19	58,6	− 7,3	—	302	5.
276	—	—	− 68,7	− 87	91	—	6.
311	1,4273	5,75	− 33,6	− 102	146	94	7.
220	1,392	1,35	—	—	—	—	8.
610	—	40	− 83	− 111	51	83	9.
745 (ber.)	—	—	− 21	− 92	—	—	10.
506	0,814	52,17	− 78	− 65	31	73	11.
800	—	—	− 190	− 207	− 140	36	12.
773	—	—	—	—	—	—	13.
1395	—	—	− 164	− 184	− 82	55	14.
334	—	1,17 (0°)	− 5,5	− 65	167	—	15.
476	—	—	− 119	—	—	—	16.
700	—	—	− 183	− 227	− 119	50,8	17.
265 (bei 468°)	—	1,40 (bei 468°)	444,5	114 mon. 119 rhomb.	—	—	18.
342	1,3964	2,72	− 10	− 72	157	78	19.
280 (ber.)	1,94	0,27 (20°)	46	14,8	216	—	20.
650	—	10,2 (0°)	− 60,2	− 83	100	89	21.
800	—	—	− 196	− 210	− 146	35	22.
506	0,800	49,8	− 90	− 102	36	72	23.
746	—	—	− 154	− 167	− 94	71	24.
487	—	—	—	—	—	—	25.
243	1,451	0,76	26	− 9,6	158	—	26.
244	1,44	0,83 (0°)	+ 2	− 111	—	—	27.
1243	0,99913	0,017	100	0	365	200	28.
11125	—	—	− 253	− 258	− 242	14	29.

Die vorhergehenden Tabellen enthalten die Angaben über die Dichte und Litergewichte, der bei der technischen Gasanalyse zu berücksichtigenden Gase und die Umrechnungsfaktoren zur Umrechnung gasvolumetrischer Angaben von Kubikzentimeter auf Milligramm der gesuchten Substanz.

Reinigung des Quecksilbers und Dichtungsmaterial für Glashähne.

Die Reinigung von mit Metallen verunreinigtem Quecksilber durch Destillation im Vakuum nach Weinhold führt nicht immer zum Ziel und ist für die technische Gasanalyse im allgemeinen zu umständlich.

In den meisten Fällen genügt es, das unreine Quecksilber zu reinigen, indem man es durch einen zu einer Spitze ausgezogenen Trichter in ein mit 1 m hoher Schicht von 5%iger Salpetersäure beschicktes Glasrohr fallen läßt. Das 2—3 cm weite Glasrohr ist durch ein doppelt gebogenes engeres Glasrohr und Korkstopfen unten abgeschlossen, derart, daß der Korkstopfen stets mit etwas Quecksilber bedeckt bleibt. Das oben aufgegebene unreine Quecksilber kommt unten als gereinigtes Metall zum Abtropfen.

Schütteln des Quecksilbers mit konzentrierter Schwefelsäure und Mercurosulfat (Rückstand von der Nitrometeranalyse s. S. 188) führt sehr rasch zu reinem Quecksilber.

Durchleiten von trockener Luft oxydiert die häufig auftretenden Begleiter des Quecksilbers (Kupfer, Blei und Zink) zu Oxyden, die sich in Form eines grauen Schwamms an der Quecksilberoberfläche absetzen. Man bringt das Quecksilber in eine schwach geneigte Röhre und leitet durch ca. 48 Stunden getrocknete Luft hindurch. Hierauf läßt man das so gereinigte Quecksilber noch durch das Fallrohr mit 5%iger Salpetersäure (s. oben) gehen.

Zum Schmieren der Hähne verwendet man selten reines Vaseline, da es zu wenig viscos ist. Ein vorzügliches Hahnfett bereitet man nach Travers durch Eintragen von 2 Teilen weicher, kleingeschnittener Kautschukabfälle in 1 Teil erwärmten Vaselins und $^1/_8$ Teil festen Paraffins. Man erhitzt auf dem Sandbade unter ständigem Rühren, bis der Kautschuk völlig in Lösung gegangen ist. Ein gut schließender Hahn muß nach gehörigem Einfetten (nicht zu viel) glasklar in der Hahnbohrung sitzen. Beim Eindrehen des Hahnes trübbleibende Stellen deuten auf ungenügendes Einschleifen. Solche Hähne sind unbedingt für die Gasanalyse zu verwerfen.

Das Azotometer.

Dieses von Knop (Chem. Zentralbl. **1860**, 244; Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 225; 1870; **14**, 247; 1875) erfundene und von anderen, besonders P. Wagner (Zeitschr. f. analyt. Chem. **13**, 383; 1874 und **15**, 250; 1876) verbesserte Instrument diente ursprünglich nur zur Bestimmung von Ammoniak durch Behandlung von dessen Salzen mit Natriumhypobromit, wodurch der Stickstoff frei wird, kann aber auch für andere gasvolumetrische Arbeiten benutzt werden, bei denen eine Messung über Wasser vorgenommen werden kann. Hierzu ist es

namentlich von A. Baumann und seinen Schülern seit 1890 mehrfach vorgeschlagen worden.

Man verwendet darin die sogenannte Bromlauge. Die Bereitung derselben erfolgt, indem man 100 g Natronhydrat in Wasser löst und die Lösung auf 1,25 l verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt,

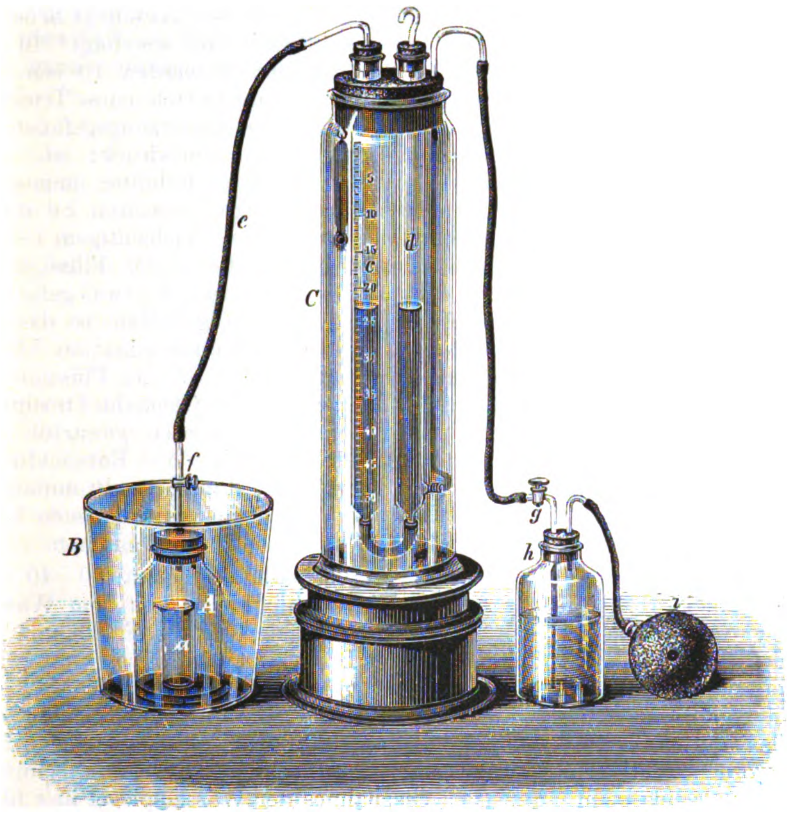


Fig. 68. Azotometer von Knop.

kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Die Bromlauge wird in gut verschlossener Flasche vor Licht geschützt aufbewahrt.

A (Fig. 68) ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes Zersetzungsgefäß, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Zylinderchen *a* festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das große Glasgefäß *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 l Wasser, welche das Entwicklungsgefäß vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefäßes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des tief einzudrückenden

Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Zylinder, dessen Deckel die kommunizierenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäß *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniakstickstoff (nach der Reaktion $2\,NH_3 + 3\,NaOBr = N_2 + 3\,NaBr + 3\,H_2O$) sehr exakt bestimmen, vorausgesetzt, daß man genau nach der Vorschrift arbeitet, welche P. Wagner[1]) gibt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Zylinderchen *a* des Gefäßes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittels eines Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefäßes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäß in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelockert, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Öffnen des Glashahnes *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so daß die im Gefäße *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Kommunikation bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwicklungsgefäß mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger, durch die Bromnatronlauge bewirkter Kohlendioxydabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man läßt nun durch Öffnen des Glashahnes *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfließen, nimmt das Entwicklungsgefäß aus dem Wasser, neigt es, so daß von dem Inhalte des Zylinderchens *a* ein kleiner Teil ausfließt, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert und wiederholt dies, bis der größte Teil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schließt man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäß heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schließt wieder und schüttelt nochmals, bis beim Öffnen des Glashahnes der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend), und stellt das Entwicklungsgefäß wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwicklungsgefäß mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Zylinder *C* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Zylinder *C* enthaltenen Wassers sowie der Barometerstand notiert.

[1]) Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877, S. 161.

In der 5. Auflage dieses Werkes (Bd. I, S. 148 und 149) sind die Tabellen wiedergegeben, welche Dietrich zur Umwandlung der beobachteten Volumen auf Gewichte von Stickstoff berechnet hat, unter Berücksichtigung der unvollständigen Bildung von Stickstoff (die vielleicht nach Raschig (Chem.-Ztg. 31, 926; 1907), durch Bildung von Hydrazin veranlaßt wird, s. a. Dehn (Chem. Zentralbl. **1910**, I. 249), Classen (Ausgew. Methoden der anal. Chem. II, 501) weist darauf hin, daß Dietrichs Tabellen unbrauchbar sind, da sie für Stickstoff ein um etwa $^1/_2$% zu hohes Litergewicht annehmen. Solche Tabellen sind aber ganz unnötig, nachdem Lunge gezeigt hat (Chem. Ind. 8, 165;

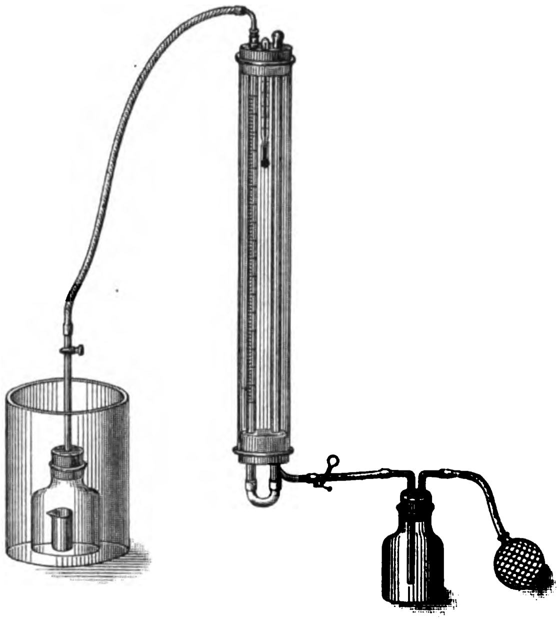


Fig. 69. Azotometer von Wagner-Baumann.

1885), daß man zur Kompensierung jener Unvollständigkeit der Reaktion einfach die erhaltenen Werte um 2,5% vergrößern muß, was man in der Art tut, daß man für jedes Kubikzentimeter des auf 0°, 760 mm und Trockenheitszustand reduzierten Stickstoffgases je 0,0012818 g N = 0,0015582 g NH_3 rechnet.

Bei der Untersuchung von Harnstoff, der nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + 3\,NaOBr = 3\,NaBr + CO_2 + N_2 + 2\,H_2O,$$

zersetzt wird, tritt nach Lunge (s. o.) eine Minderentwicklung von Stickstoff um 9% auf. Jedes auf Normalbedingungen reduzierte Kubikzentimeter Stickstoff entspricht bei Berücksichtigung dieses Umstandes 0,002956 g Harnstoff. Nach Corradi (Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1575) sinkt der Stickstoffverlust bei Zusatz konzentrierter Zuckerlösung auf

3,8—4,5%. Jolles (Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 576; 1913) erzielt wesentlich bessere Resultate durch Verwendung einer Bromatlauge, die pro Liter 400 g Ätznatron und 100 g Brom enthält und durch Zusatz von 5 ccm 20%ige Ferricyankaliumlösung zur Harnstofflösung (vgl. hierzu Lescoeur, Chem. Zentralbl. 1920, II, 681).

A. Baumann empfiehlt technischen Laboratorien die in Fig. 69 gezeigte Vereinfachung des Wagnerschen Azotometers, die ohne weiteres verständlich ist. Das Meßrohr wird hier durch eine gewöhnliche Quetschhahnbürette ersetzt und der mit Kühlmantel umgebene Meßapparat mittels einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Hat man viele Analysen auf einmal zu erledigen, so ist es ratsam, sich gleich zwei oder drei solcher einfachen Azotometer zusammenzustellen. Man kann dann, während bei der einen Analyse der nötige Temperaturausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparate eine neue Analyse beginnen.

Bei Benutzung des Azotometers ist ein Hauptgewicht auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwicklungsgefäß und Meßrohr während der ganzen Dauer des Versuchs zu legen. Nimmt man den Inhalt des Entwicklungsgefäßes nur zu 150 ccm an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1° der Fehler 0,5 ccm, bei 2° etwa 1 ccm. Dieser Fehler übt auf das Resultat der Analyse schon einen sehr bedeutenden Einfluß aus, besonders bei Entwicklung geringer Gasmengen, indem z. B. bei Entwicklung von 10 ccm Gas eine Abweichung von 5—10% der gesamten Gasmenge hervorgerufen wird.

Die Hydro-Apparate-Bauanstalt J. v. Geldern und Co. Düsseldorf, hat einen automatischen Analyse-Apparat „Analysator Hydro" auf den Markt gebracht, der zur azotometrischen Untersuchung von Flüssigkeiten verwendbar ist (Chem. Ztg. **36**, 962; 1912).

Das Nitrometer.

Diesen Namen hat Lunge[1]) dem von ihm ursprünglich zur Bestimmung der Säuren des Stickstoffs erfundenen Apparate gegeben, durch welchen das von W. Crum[2]) schon lange vorher angegebene, aber wegen der früheren Schwierigkeit seiner Ausführung fast unbeachtet gebliebene Verfahren erst allgemein zugänglich und verbreitet worden ist.

Wird die Lösung eines Nitrates oder Nitrits resp. die freien Säuren mit Quecksilber und Schwefelsäure geschüttelt, so erfolgt eine Reduktion der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zu Stickoxyd, das gemessen wird, und aus dessen Volum das Gewicht der zu analysierenden Substanz zu ermitteln ist. Die Reaktion geht über einen unbeständigen blau-

[1]) Ber. **11**, 434; 1878 und **18**, 1878, 2030; 1885, neue Anwendungen; **21**, 376; 1888; Dingl. pol. J. **231**, 522; 1879. Tafeln; **245**, 171; 1882, Analyse der Dynamite; Chem. Ind. **4**, 346; 1881 und **8**, 161; 1885, neue Anwendungen; **9**, 273; 1886 Sprengstoffanalyse; Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl., S. 219; 1903; s. a. die nicht immer zutreffenden Ausführungen von Newfield und Marx (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 877; 1906, Chem. News **94**, 306; 1906; Zeitschr. f. Schieß- und Sprengstoffwesen **2**, 131; 1907.

[2]) Phil. Mag. (3) **30**, 426; 1847.

gefärbten Körper, dessen Auftreten schon Lunge (s. o.) beobachtet hat, und der von Sabatier (Bull. soc. chem. [8] 17, 782; 1897), Trautz (Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 601; 1903), Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1303; 1905), Lunge und Berl (ebenda 19, 807; 1906) genauer studiert worden ist. Auf Grund dieser Untersuchungen ist die Nitrometerreaktion folgendermaßen zu formulieren:

$$2\,HNO_3 + 2\,Hg_2 + 4\,H_2SO_4 = 2\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O + 2\,SO_5NH$$

(Nitrosylschwefelsäure).

$$2\,SO_5NH + Hg_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2\,SO_5NH_2$$

(Nitrosisulfonsäure von Raschig, Sulfonitronsäure von Lunge und Berl, blau gefärbt.)

$$2\,SO_5NH_2 = 2\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Bei diesem Verfahren tritt das Quecksilber, das als Sperrflüssigkeit dient, selbst in die Reaktion ein. Es hat sich aber gezeigt, daß das Nitrometer auch für eine Menge von anderen Zwecken sehr gut dienlich ist, bei denen das betreffende Gas ohne Mitwirkung des Quecksilbers entwickelt und nur über diesem gemessen wird; für verschiedene Zwecke hat Lunge auch die ursprüngliche Crumsche Reaktion in ein anderes Gefäß verlegt und das dabei entwickelte Stickoxydgas über trockenem Quecksilber zur Messung gebracht.

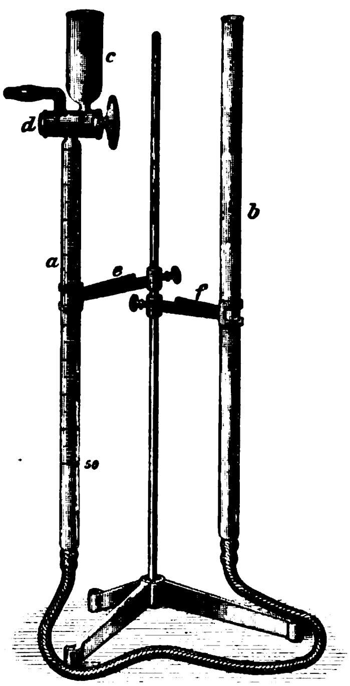


Fig. 70. Nitrometer von Lunge.

Das Nitrometer verdankt die Vielseitigkeit seiner Anwendung besonders zwei Umständen: erstens dem, daß es die Messung der meisten, auch der im Wasser erheblich löslichen Gase über Quecksilber, ohne Anwendung der früher dazu stets gebräuchlichen Quecksilberwanne[1]), mittels eines sehr einfachen, leicht zu manipulierenden, das Schütteln gestattenden Apparates und mit einem sehr geringen Vorrate von Quecksilber gestattet; zweitens dem, daß es sich ebensogut für die Operationen eignet, bei denen ein Gas im reinen Zustande entwickelt und in demselben Zustande gemessen wird, wie für diejenigen, bei denen das Gas in einem Nebengefäße entwickelt und die dabei verdrängte Luft gemessen wird. Es läßt sich ferner zu jeder Art der eigentlichen Gasanalyse verwenden, wie auch zu solchen Verfahren, bei

[1]) Beschreibung einer solchen s. Stock (Ber. 41, 3834; 1908).

denen ein aus festen oder flüssigen Körpern ausgetriebenes Gas von anderen zu trennen ist (Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski usw.).

Das Nitrometer, wie es in sehr vielen Laboratorien zur Untersuchung der „Nitrose" der Schwefelsäurefabriken und für viele andere Zwecke im Gebrauche ist, zeigt Fig. 70. *a* ist ein 50 ccm haltendes, unten verjüngtes Rohr, das in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Die Teilung beginnt gleich unter dem Dreiweghahn, welcher das Rohr oben abschließt. Dieser Hahn kann entweder eine senkrechte und eine axiale Bohrung haben, wie bei den Winklerschen oder Bunteschen Gasbüretten, oder aber es ist ein Greiner-Friedrichsscher Patenthahn mit zwei schiefen Bohrungen, wie ihn Fig. 71 in seinen drei Stellungen zeigt. Die letzteren Hähne schließen viel dichter, sind bedeutend leichter zu manipulieren als die ersteren und werden diesen bei den neueren Instrumenten vorgezogen. Über dem Hahn erhebt sich dann noch ein Becher und ein

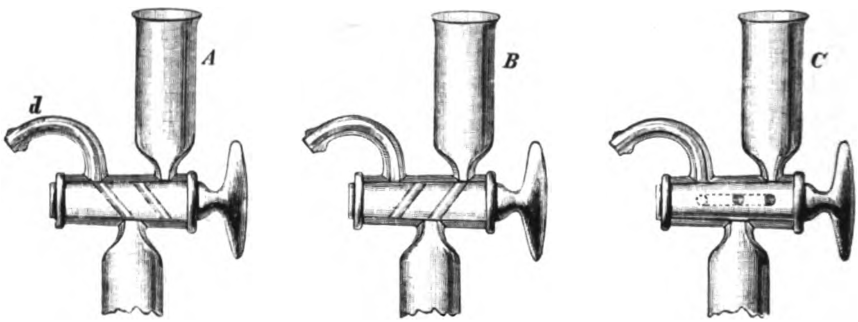


Fig. 71. Patenthahn von Greiner-Friedrichs.

seitliches Ausgangsrohr *d* (bei den Hähnen der ersten Art dient die axiale Bohrung statt eines solchen). In der Stellung *A* kommuniziert der Gasraum mit dem Seitenröhrchen *d*, in der Stellung *B* mit dem Becher, in *C* sind beide gegen den Gasraum hin abgesperrt.

Das Gasmeßrohr *a* ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem „Niveaurohr" *b* (Fig. 70) verbunden. Beide Röhren sind in Klammern verschiebbar.

Um nun den Apparat — zunächst für die Untersuchung der Nitrose — zu gebrauchen, stellt man *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht, und gießt bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfließt, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schließt dann den Hahn, läßt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen (es dürfen keine Quecksilbertröpfchen im Becher verbleiben), stellt *b* tiefer und den Dreiweghahn schief, so daß keine seiner Bohrungen in Tätigkeit tritt.

Nun läßt man aus einer in Hundertstel geteilten 1-ccm-Pipette die Nitrose in den Glasbecher einfließen, wobei man den Nachlauf der

viscosen Flüssigkeit berücksichtigt (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2—5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, so daß die Nitrose eingesaugt wird, aber keine Luft mitkommt, gießt 2—3 ccm ca. 90%ige reine, von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1—2 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Gasentwicklung in Gang, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält (mit Vorsicht, damit nicht die Säure mit dem Kautschukschlauch in Berührung kommt) und plötzlich aufrichtet, so daß sich Säure und Quecksilber gut mischen. Dann schüttelt man 1—2 Minuten, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Man stellt nun beide Schenkel so, daß das Quecksilber im Niveaurohr *b* um so viel höher als im Meßrohr *a* steht, als nötig ist, um die Säureschicht in *a* zu kompensieren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf $6^1/_2$ mm Säure in *a* rechnen. Die genaue Einstellung wird nach erfolgtem Temperaturausgleiche wie folgt vorgenommen. Man gießt ein wenig Säure in den Becher und öffnet vorsichtig den Hahn. War etwas Unterdruck vorhanden (was vorzuziehen ist), so wird die Säure in *a* hineinfließen; natürlich schließt man den Hahn, ehe Luft eindringen kann, und hebt ein wenig Rohr *b*. Im umgekehrten Falle merkt man, daß das Gas die Säure heben will, schließt sofort und stellt das Rohr *b* ein wenig tiefer, ehe man den Versuch von neuem anstellt. Bei einiger Vorsicht wird diese Manipulation stets gelingen. Nun erst liest man das Gasvolumen ab, wie auch das Barometer und ein Thermometer, dessen Gefäß sich etwa in der Mitte der Gassäule dicht neben *a* befindet.

Wenn nun der Versuch beendigt ist, senkt man das Meßrohr *a*, damit beim Öffnen keine Luft eindringt, öffnet den Hahn in Stellung *A*, drückt durch Heben des Niveaurohres *b* das Gas und sämtliche Säure hinaus, so daß sie aus dem Seitenröhrchen *d* (Fig. 71) in ein untergehaltenes Gläschen abfließt; den letzten Rest saugt man durch etwas Fließpapier ab. Sollte sich etwas weißes Mercurosulfat an den Rohrwandungen abgeschieden haben, so bringt man es durch konzentrierte Schwefelsäure in Lösung. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit.

Man muß stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schließt, was ohne gelindes Einfetten (mit Hahnfett s. S. 184) oft nicht der Fall sein wird. Es darf kein Vaselin in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt.

Man kann nicht gut verlangen, daß ein Glashahn auf längere Zeit gegenüber starkem Über- oder Unterdruck dicht schließt; es genügt aber vollkommen, wenn bei vollständig gefülltem Rohre *a* und niedriggestelltem Rohre *b* nach 2 Stunden keine Luftblase oben in *a* sichtbar wird. Besser als die gewöhnlichen eingeschliffenen Glashähne schließen die Hähne mit Quecksilberringdichtung von Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 961, 1238; 1900), angefertigt z. B. von Alt, Eberhard und Jäger, Ilmenau. (Die weiteren Einzelheiten der Berechnung der Stick-

stoffverbindungen aus dem gefundenen Volumen siehe Tabelle S. 181 und bei „Schwefelsäure".)

Ganz ähnlich verfährt man bei der Analyse von wasserlöslichen Nitraten oder Nitriten zur Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes, wie es bei der Analyse des Natronsalpeters genauer beschrieben werden wird. In diesen Fällen, also bei wasserlöslichen festen Substanzen, bringt man die abgewogene Substanz in den Becher, löst sie darin in einer sehr geringen Menge Wasser, saugt die Lösung in das Rohr *a* ein, spült mit konzentrierter Schwefelsäure nach und verfährt dann wie oben.

Die Konzentration der im Nitrometer befindlichen Schwefelsäure muß innerhalb bestimmter Grenzen nach oben und unten gehalten werden. Säuren, die stärker sind als 97%ige Schwefelsäure, entwickeln beim Schütteln mit Quecksilber schweflige Säure, sind deshalb vom Gebrauch auszuschließen (Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 2253; 1910; s. a. Baskerville und Miller, Chem. Zentralbl. **1898**, I, 485 und II, 89, sowie Pitman, ebenda I, 709). Die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure steigt mit steigender Konzentration der Säure. Die Löslichkeit in 96%iger Säure beträgt 3,5 Volumprozent, in 90%iger 2, in 80%iger Schwefelsäure 1,1 Volumprozente, d. h. 10 ccm Schwefelsäure von 96% H_2SO_4 vermögen 0,35 ccm NO in Lösung zu halten usw. (Lunge, Ber. **18**, 1391; 1885; Nernst und Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 219; 1906; Tower, ebenda **50**, 382; 1906). Bei genauen Analysen ist eine Korrektur für die Löslichkeit des Stickoxyds anzubringen, die für schwächere Säuren zu vernachlässigen ist. Die Verwendung von Säuren unter 75% H_2SO_4 führt zur Bildung von grauem Schlamm, aus Quecksilber und Mercurosulfat bestehend, der im Lungeschen Nitrometer eine genaue Bestimmung unmöglich macht. Im Berlschen Zersetzungskolben (s. später) erhält man bei schwächeren Säuren, bis zu 30%iger Schwefelsäure herab, zu niedrige Resultate (z. B. 97,5% KNO_3 an Stelle 99,2% KNO_3) (Berl und Jurissen, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 245; 1910).

Zur Analyse von in Wasser unlöslichen, aber in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Nitraten, vor allem der Dynamite und der Nitrocellulosen, wird die Lösung der Substanz in Schwefelsäure ebenfalls in dem Becherchen über dem Hahne vorgenommen. Um dabei einen Verlust an etwa entweichenden nitrosen Dämpfen zu vermeiden, bedient man sich statt aller sonst vorgeschlagenen, ganz unnützen Vorrichtungen der einfachen von Lunge in Chem. Ind. **9**, 274; 1886 angegebenen Vorrichtung, Fig. **72**. Man verschließt nämlich den Becher des Nitrometers durch einen Kautschukpfropf, durch den ein oben in einen kleinen Trichter endigendes S-Rohr geht. Die Substanz kommt in den Becher; dann setzt man den Pfropf auf und gießt durch das Trichterchen konzentrierte Schwefelsäure zu, von der natürlich die untere Biegung des S-Rohres erfüllt bleibt. Sollten dann nitrose Dämpfe entstehen, so werden diese durch den Säureverschluß zurückgehalten, und beim Einsaugen der Lösung wird die im S-Rohre enthaltene Säure von selbst nachfließen.

Es kommt gar nicht darauf an, ob ein unlösliches Pulver (wie Gur bei Dynamit) oder etwas ungelöster Salpeter u. dgl. vorhanden ist, da

diese doch mit in das Gasrohr eingesaugt werden. Bei nitrierter Baumwolle wartet man aber besser die vollständige Lösung im Becher ab, nimmt aber dann sofort die Analyse vor, da bei zu langem Stehen zu hohe Werte gefunden werden [1]).

Man kann die Analyse der Nitrate und Salpetersäureester (Nitroglycerin, Nitrocellulose) ganz gut in den Fig. 70 gezeigten Instrumenten vornehmen, jedoch nicht mit einem sehr hohen Grade von Genauigkeit, da darin höchstens 40 ccm Gas zur Messung kommen können. Durch eine Modifikation, das „Nitrometer für Salpeter", Fig. 73, läßt sich aber auch für diese Zwecke eine von den besten anderweitigen Methoden nicht zu übertreffende Genauigkeit von 0,1% erreichen. Hier ist, um einen viel größeren Gasraum zu gewinnen, ohne das Instrument

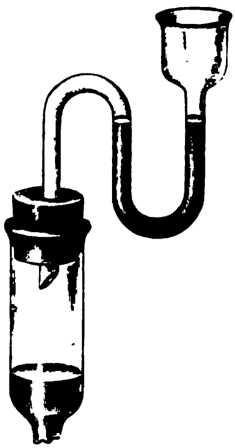


Fig. 72.
Lösebecher für Explosivstoffe.

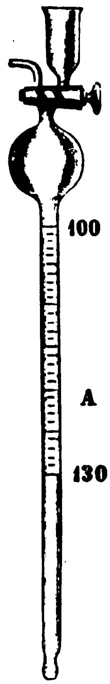


Fig. 73.
Nitrometer für Salpeter.

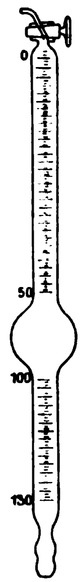


Fig. 74.
Nitrometerrohr.

unbequem lang zu machen, unter dem Hahne eine fast 100 ccm fassende Kugel angebracht; die Teilung beginnt unter derselben bei 100 ccm und setzt sich bis 150 ccm fort.

Endlich zeigt Fig. 74 eine Form des Nitrometers, die für beide Zwecke dienen kann, nämlich um kleinere (bei Nitrose u. dgl.) oder auch größere Gasmengen mit einem und demselben Instrumente messen zu können,

[1]) Man berücksichtigte bei der Analyse von Sprengstoffen im Nitrometer den Einfluß von Zusätzen. Paraffin, Campher, Harze und Vaseline bedingen ein zu niedriges; Schwefel und Carbonate ein zu hohes Resultat. (Newfield und Marx, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 877; 1906; Berl und Jurrissen, Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 245; 1910, siehe S. 194).

ohne den Apparat zu unhandlich zu machen. Da diese Form nicht so kurz wie die in Fig. 70 und 73 gezeigte gemacht werden kann, so eignet sie sich nicht so gut für zum Schütteln bestimmte Instrumente, wie für solche mit Anhängefläschchen oder für Gasvolumeter (s. u.).

Über weitere Modifikationen des Lungeschen Nitrometers vgl. Hempel (Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 82; 1881), Horn (Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 200, 358; 1892), Pitman (Du Pont), (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 983; 1900; Chem. Zentralbl. 1901, I, 274), Leo (Chem.-Ztg. 33, 1218; 1909).

Bei z. B. mit Sand verunreinigtem Salpeter, dann bei der Analyse von rauchschwachen Pulvern sowie Celluloid und aromatischen Nitroverbindungen sind Nitrometer und Gasvolumeter (s. später) nach Lunge nicht anwendbar. Im ersten Falle verstopfen die Verunreinigungen die Hahnbohrung, im zweiten Falle ist die Lösungsgeschwindigkeit sehr gering, ferner verursachen Zusätze wie Diphenylamin, Vaseline, Campher ganz erhebliche Fehler, im dritten Falle wird der Nitrogruppenstickstoff überhaupt nicht angezeigt, da die Reaktion von Crum-Lunge nur Nitrat- und Nitritstickstoff nachweist. In solchen Fällen gibt die Methode von Berl und Jurrissen (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 241; 1910 und Zeitschr. f. das ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 5, 61; 1910) gute Resultate und kann auch bei Analyse leicht löslicher Nitrate mit Vorteil angewendet werden, wenn es auf rasche Durchführung der Untersuchung ankommt.

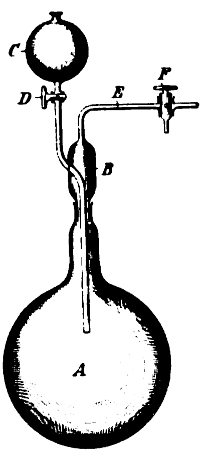


Fig. 75. Zersetzungskolben nach Berl.

Die Analyse wird in einem „Zersetzungskolben“ (Fig. 75), einem starkwandigen Rundkolben (*A*) von 250—300 ccm Inhalt, durchgeführt. Durch einen sorgfältigst ausgeführten Glasschliff ist eine Glashaube (*B*) anzufügen, welche einerseits einen Tropftrichter *C* mit Glashahn *D*, andrerseits ein Capillarrohr (*E*) trägt, das durch einen Dreiweghahn (*F*) abschließbar ist. Schliffstelle und Glashähne müssen vor jedem Versuch mit einem trockenen, weichen Tuche gereinigt und mit Hahnfett (aus warmem Vaseline und Rohkautschuk bereitet) gefettet werden.

Der Gang der Untersuchung ist ein verschiedener, je nachdem in konzentrierter Schwefelsäure leicht oder schwer lösliche Nitrate, Nitrite oder Gemische zur Analyse kommen, und ob der in Nitrogruppen gebundene Stickstoff mitbestimmt werden soll.

Arbeitsweise bei leicht löslichen Salpetersäure- und Salpetrigsäurederivaten.

Bei leicht löslichen Nitraten und Nitriten wird die zu analysierende Substanz in den „Zersetzungskolben“ eingebracht und der Dreiweghahn (*F*) (der auch durch einen Greiner-Friedrichs Patenthahn [vgl.

S. 190] ersetzt werden kann) mit der einen Ableitung (*G*) mit einer gut saugenden Wasserstrahlpumpe, mit der anderen Ableitung (*H*) mit einem luftfreien Kohlendioxydentwicklungsapparate in Verbindung gebracht (Fig. 76). Man evakuiert den Apparat (Hahnstellung I), hebt das Vakuum durch Einströmenlassen von trockenem Kohlendioxyd (Stellung II) auf, wiederholt dies dreimal, evakuiert schließlich möglichst vollständig, dreht dann den Hahn (*F*) in Stellung III und löst die Verbindungen mit Wasserstrahlpumpe und Gasentwicklungsapparat. Nun läßt man durch den Trichter (*C*) ca. 10—15 ccm konzentrierte Schwefelsäure — natürlich unter Vermeidung des Mitreißens von Luft — in den Kolben eintreten und bewirkt durch gutes Schütteln die rasche Lösung der Substanz. Nach vollzogener Lösung werden nun durch den Tropftrichter 1—2 ccm Quecksilber eingebracht und durch Schütteln die Reduktion der Salpetersäure bzw. der Nitrosylschwefelsäure bewerkstelligt.

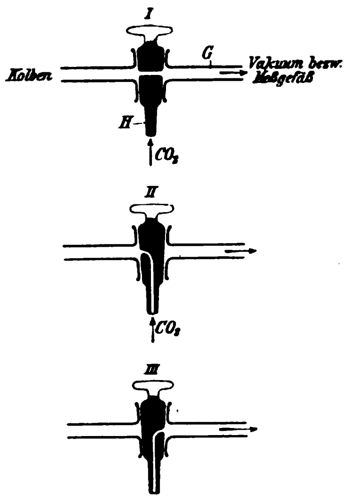


Fig. 76. Hahnstellung beim Zersetzungskolben.

Nachdem die Temperatur gesunken und man durch intensives Schütteln die Reaktion zu Ende gebracht hat, hebt man das im „Zersetzungskolben" noch vorhandene Vakuum durch Eintretenlassen von ausgekochter (also luftfreier) gesättigter Natriumsulfatlösung auf, wobei man Sorge zu tragen hat, daß sich nicht die Eintrittscapillare bei Glashahn (*D*) durch Glaubersalzkrystalle verstopfe. Man verbindet nun den „Zersetzungskolben" mit einem Meßgefäß (Lungesches Kugelnitrometer oder Hempelsche Gasbürette), das entweder mit Quecksilber oder ausgekochter Glaubersalzlösung oder mit verdünnter, luftfreier ca. 20—30$^0/_0$iger Kalilauge gefüllt ist. (Die Anwendung zu konzentrierter Lauge ist zu vermeiden, da diese mit dem Stickoxyd unter Bildung von löslichem Stickoxydul reagiert.)

Durch Heben des Niveaurohrs des Meßgefäßes füllt man bei Stellung III des Dreiweghahnes die Verbindungscapillare und die Capillare des Hahnes *F* mit der Sperrflüssigkeit, und entfernt dadurch die darin befindliche Luft. Der Dreiweghahn wird nun in die Stellung I gedreht, wodurch der „Zersetzungskolben" mit dem Meßgefäß kommuniziert und durch Einfließenlassen von luftfreier Glaubersalzlösung oder luftfreiem Wasser in den Zersetzungskolben und Senken des Niveaurohres des Meßgefäßes das Stickoxyd vollständig in das Meßgefäß übergetrieben. Dient Quecksilber oder Glaubersalzlösung als Sperrflüssigkeit, dann läßt man einige Kubikzentimeter luftfreier Lauge zur Absorption der beim Evakuieren im Zersetzungskolben verbliebenen Kohlendioxydreste bzw. des bei der Reaktion neuentstandenen Kohlendioxyds (Schwefel-

dioxyds) eintreten, schüttelt, schichtet auf das Quecksilber oder die Glaubersalzlösung noch etwas Lauge und liest nach beendetem Wärmeaustausch das Volumen des gebildeten Stickoxyds ab. Bei Anwendung größerer Kaliumhydroxydmengen muß die Löslichkeit des Stickoxyds in diesen berücksichtigt werden, die bei Zimmertemperatur 0,4 Volumprozente beträgt, d. h. es sind für je 10 ccm Lauge 0,04 ccm Stickoxyd zum abgelesenen Volumen zuzufügen.

Arbeitsweise bei schwer löslichen Cellulosenitraten und Nitroderivaten.

Die zu untersuchende fein zerteilte Substanz wird in den „Zersetzungskolben" eingebracht, wobei sie möglichst auf den Boden des Kolbens zu liegen kommen soll und das Hängenbleiben einzelner Stücke am Kolbenhals vermieden wird. Nach mehrmaligem Evakuieren des Kolbens und Füllen mit Kohlendioxyd, wie S. 195 beschrieben, werden in den stark evakuierten, nunmehr luftfreien Kolben 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingesogen, mit wenigen Tropfen Wasser oder besser verdünnter (30%iger) Schwefelsäure die Eintrittscapillare ausgespült und nun 4—5 ccm gesättigter Chromsäurelösung unter Vermeiden von Lufteintritt einfließen gelassen. Durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme (Schutzbrille!) und schwachem Bewegen des Kolbens wird die organische Substanz zu Kohlendioxyd und wenig Kohlenoxyd verbrannt, wobei die anwesenden Stickstoff-Sauerstoffverbindungen in einer Oxydationsstufe vorhanden sind, daß sie beim nachfolgenden Schütteln mit Quecksilber zu Stickoxyd reduziert werden.

Die Manipulation ist gefahrlos und in wenigen Minuten beendigt. Man kühlt etwas ab, verdrängt die Chromsäurelösung in der Eintrittscapillare durch wenig verdünnte Schwefelsäure, läßt 2—3 ccm Quecksilber in den Zersetzungskolben eintreten und bewirkt durch intensives Schütteln die Reduktion der Chromschwefelsäuren zu Chromoxydverbindungen und der Stickstoffsäuren zu Stickoxyd. Nach beendetem Schütteln (bis zum Erkalten des Kolbens und grüner Färbung seines Inhalts) wird das gebildete Gasgemisch wie oben beschrieben in das Meßgefäß übergeführt und das entstandene Kohlendioxyd mit Lauge absorbiert.

Um bei großen Kohlendioxyd- und geringeren Stickoxydgehalten mit einem kleinen Meßgefäß, z. B. einem Nitrometer von 50 ccm Inhalt auszukommen, arbeitet man zweckmäßig in der Weise, daß in den Becher des Nitrometers Lauge eingegeben wird. Bei Stellung I des Doppelbohrungshahnes *F* läßt man Gas, das durch Einlaufenlassen von Glaubersalzlösung in den Zersetzungskolben verdrängt wird, in das Nitrometer durch Senken des Niveaurohres bis zu fast vollständiger Füllung des Rohres eintreten. Man schließt nun den Hahn *D* des Zersetzungskolbens und läßt durch rasches Öffnen des Doppelbohrungshahnes des Nitrometers kleine Mengen Lauge in das Meßrohr, in dem man Unterdruck erzeugt hat, einlaufen. Die Lauge absorbiert die Hauptmenge des unterdes übergetriebenen Kohlendioxyds. Man stellt nun wieder die Verbindung

mit dem Zersetzungskolben her, treibt neuerdings vom Gasgemisch möglichst viel ins Nitrometer über und wiederholt die eben beschriebene Manipulation so oft, bis alles Gas im Meßgefäß sich befindet. Durch Schütteln bringt man die letzten Kohlendioxydmengen zur Absorption und liest nach beendetem Temperatur- und Druckausgleich ab (Ablesung a Kubikzentimeter).

Das resultierende Gasgemenge besteht neben Stickoxyd noch aus kleinen Mengen Kohlenoxyd und Stickstoff. Es wird in eine mit gesättigter Ferrosulfatlösung gefüllte Drehschmidtsche oder Hempelsche Absorptionspipette gedrückt, durch intensives Schütteln das Stickoxyd absorbiert und die Restgase in das Meßgefäß zurückgeführt. (Ablesung b Kubikzentimeter.) Die Differenz (a—b) Kubikzentimeter wird mit Berücksichtigung der unten angegebenen Tabelle für die Tensionswerte von Wasserdampf über verdünnter Kalilauge auf 0° und 760 mm reduziert und die Berechnung ausgeführt.

Bedingung für das Gelingen der Untersuchung ist das Dichthalten der Schliffstelle und der Hähne. Es ist zweckmäßig, sich von dem guten Zustand des Apparates einfach dadurch zu überzeugen, daß man den Zersetzungskolben, wie oben beschrieben, mehrmals evakuiert, mit Kohlendioxyd die Luft verdrängt und nach dem letzten Auspumpen des Kolbens luftfreies alkalisches Wasser durch den Tropftrichter *C* eintreten läßt. Die Flüssigkeit muß dann den Apparat vollständig ausfüllen.

Tension des Wasserdampfes in mm Hg über Lösungen von Kaliumhydroxyd (Bunsen).

t°	30 Tle. KOH / 100 Tle. H_2O	t°	30 Tle. KOH / 100 Tle. H_2O
7	5,9	20	13,9
8	6,3	21	14,8
9	6,8	22	15,8
10	7,3	23	16,8
11	7,8	24	17,8
12	8,3	25	18,9
13	8,9	26	20,1
14	9,5	27	21,3
15	10,1	28	22,5
16	10,8	29	24,0
17	11,3	30	25,4
18	12,1		
19	13,0		

Ohne Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure werden bei der gewöhnlichen nitrometrischen Analyse von Cellulosenitraten, welche Zusätze wie Diphenylamin, Anilin, Harnstoff, Vaseline, Paraffin, Harze, Campher usw. enthalten, zu kleine Resultate für Stickstoff erhalten, während nach der Methode von Berl-Jurrissen richtige Werte resultieren; demnach ist diese auch für die Analyse von Celluloid an-

wendbar. Bei Gegenwart von Nitroverbindungen ergibt letztere Methode den Gesamtstickstoff (Salpetersäureester- und Nitrogruppenstickstoff), während ohne Verbrennung nur der Salpetersäureesterstickstoff angezeigt wird.

Über das Nitrometer von Lubarsch, das vor Ausbildung der Methode von Berl-Jurrissen für die Analyse von rauchschwarzen Pulvern verwendet wurde, vgl. 6. Aufl. dieses Werkes S. 164. Die Bestimmungen im Instrumente von Lubarsch sind mit erheblichen Fehlern behaftet.

Wenn man die Zersetzung der Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Verbindungen mit Quecksilber und Schwefelsäure im Gasmeßrohre nach Lunge selbst durch Schütteln desselben vornimmt, so bleibt natürlich das Gas durch eine Schicht Schwefelsäure vom Quecksilber getrennt. Dies macht einen gewissen Kunstgriff bis zur Einstellung des Niveaus notwendig, um die Säureschicht durch eine entsprechende Quecksilberhöhe zu balancieren (S. 191). Unter gewöhnlichen Umständen macht

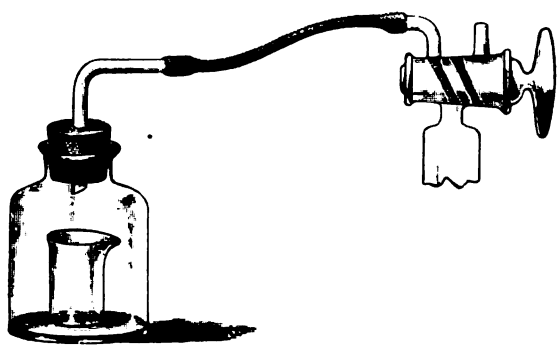


Fig. 77. Nitrometer mit Anhängefläschchen.

das, namentlich bei Nitrose, keine Schwierigkeit. Aber bei Zersetzung größerer Mengen bildet sich manchmal viel Schaum; bei unvermeidlicher Verdünnung mit Wasser scheidet sich Quecksilbersulfat aus; bei Dynamit bleibt das Gurmehl oben schwimmen usw. Alles dies macht die genaue Einstellung und Ablesung mehr oder weniger unsicher und ungenau. In solchen Fällen, also z. B. bei der Analyse von Salpeter und von Sprengstoffen, empfiehlt sich daher die Anwendung eines besonderen Schüttelgefäßes mit eigenem Niveaurohr, wie wir sie beim Gasvolumeter kennen lernen werden. Dann wird das Gas im Gasmeßrohr immer durch eine blanke Quecksilberkuppe abgesperrt, und die Einstellung und Ablesung kann mit größter Schärfe geschehen.

Dasselbe gilt von allen den Arten der Analyse, bei denen das Nitrometer mit Anhängefläschchen gebraucht wird, wie es Fig. 77 zeigt. Die Analyse gestaltet sich dann ganz wie eine solche im Azotometer. Die zu zersetzende Substanz kommt in den äußeren Raum, das die Zersetzung bewirkende Reagens in das am Boden des Fläschchens angeschmolzen innere Zylinderchen (nicht umgekehrt!). Nach Aufsetzen des Korkes verbindet man mit dem Dreiweghahn. Schon vorher ist

durch Heben des Niveaurohres das Quecksilber im Gasmeßrohre bis an den Hahn getrieben worden; es wird aber nochmals durch Lüften des Stopfens dafür gesorgt, daß im Fläschchen kein Überdruck vorhanden ist, und das Niveaurohr wird so gestellt, daß das Quecksilber wieder auf Null steht. Jetzt öffnet man den Hahn nach dem Fläschchen hin und bringt, ohne dieses mit der Hand zu erwärmen, durch Neigen den Inhalt des Zylinderchens zum Ausfließen in den äußeren Raum. Die jetzt eintretende Gasentwicklung wird durch Schütteln, immer ohne Erwärmung durch die Hand usw., befördert; am sichersten wird eine eintretende Erwärmung (z. B. bei der Bromnatron-Methode S. 186) durch vorheriges und nachheriges Einstellen des Fläschchens in Wasser von Zimmertemperatur beseitigt. Sowie das Quecksilber im Meßrohre sinkt, senkt man auch das Niveaurohr, um keinen unnötigen Druck auszuüben; gegen das Ende des Prozesses kann sogar ein starkes Senken des Niveaurohres zur besseren Austreibung des Gases durch die entsprechende Luftverdünnung von Vorteil sein. Zuletzt, immer in der Voraussetzung, daß die Endtemperatur gleich der Anfangstemperatur ist, also das ursprünglich im Fläschchen vorhandene Luftvolum dasselbe geblieben ist, stellt man das Quecksilber in beiden Röhren auf genau gleiche Höhe und liest nun das Gasvolum ab, gleichzeitig auch Thermometer und Barometer, wie S. 191 angegeben.

Andere Formen des Anhängefläschchens beschreiben Rupp (Chem. Ztg. **34**, 268; 1910) und Michel (ebenda S. 1237).

Bei der Reduktion auf 760 mm Druck übersehe man nicht, daß hier nicht, wie bei den eigentlichen nitrometrischen Arbeiten, das Gas trocken, sondern feucht gemessen wird. Da es stets aus verdünnten Flüssigkeiten entwickelt wird, so kann die Spannung des Wasserdampfes, die man vom Barometerstande in Abzug bringt, gleich derjenigen aus Wasser selbst gesetzt werden.

Die Reduktion des Gasvolums auf Normalzustand erfolgt zweckmäßig durch die von Lunge und Berl für den Gebrauch des Nitrometers berechneten Tabellen VIII und IX, die diesem Werke beigegeben sind; sonst durch Umkehrung der S. 201 gegebenen Formeln. Für den Gebrauch im Laboratorium empfiehlt sich die Plakatform dieser Tabellen (erschienen bei Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1897). Über graphische Tabellen zur Korrektion von Gasvolumina vgl. S. 180 und die Fluchtlinientafel Nr. X im Anhang.

Das Gasvolumeter [1].

Diesen Namen hat Lunge einem Apparate gegeben, durch den es zum erstenmal möglich gemacht wurde, die bei gasvolumetrischen Arbeiten unvermeidliche Reduktion eines Gasvolums auf beliebige Normalien, gewöhnlich also auf 0° und 760 mm Druck, sei es im trocknen oder im feuchten Zustande, ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer und ohne alle Rechenoperationen oder Tabellen durch eine

[1] Lunge, Ber. **23**, 440; 1890 und **25**, 3157; 1892; Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 139; 1890, **4**, 197, 410; 1891 und **5**, 677; 1892.

in weniger als einer Minute auszuführende mechanische Manipulation zu bewirken, und zwar nicht nur, wie dies schon früher geschehen war, für relative Messungen, d. h. zur Vergleichung verschiedener Gasvolume bei der Gasanalyse mit einem anfänglichen Volum, sondern für absolute Messungen, wie sie bei den gasvolumetrischen Bestimmungen für Analyse fester und flüssiger Substanzen erforderlich sind.

Die dabei zugrunde liegende Idee ist folgende: Wenn man in einem „Reduktionsrohre" mittels eines „Niveaurohres" ein bekanntes Luftvolum unter solchen Druck versetzt, daß es dasselbe Volum einnimmt, welches es bei 0° und 760 mm Barometerstand einnehmen würde, und wenn man genau denselben Druck auf ein anderes, unbekanntes Gasvolum ausübt, so wird auch das letztere den Raum einnehmen, welcher einer Temperatur von 0° und dem Drucke 760 mm entspricht. Dies wird erreicht, wenn erstens das Niveaurohr so hoch steht, daß das bekannte Volum im „Reduktionsrohr" auf die Normalien reduziert wird, wenn zweitens durch Anwendung eines T-Rohres derselbe Druck auch auf das Gasmeßrohr wirkt, und drittens das Niveau des Quecksilbers in diesem genau ebenso hoch wie im „Reduktionsrohre" steht.

Der Apparat setzt sich folgendermaßen zusammen. Mittels eines Dreischenkelrohres (Fig. 78) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren miteinander verbunden, welche in Klammern eines Statives senkrecht auf- und niederzuschieben sind. Das eine Rohr, *A*, ist das Gasmeßrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Buntesche Bürette oder ein sonstiger Gasmeßapparat sein. Das zweite Rohr, *B*, das sog. Reduktionsrohr, ist ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Teilstriche unterhalb der Erweiterung 100 ccm faßt und darunter im zylindrischen Teile noch 30—40 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet, welches 100 ccm trockner Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen Teilstrich einstellt und den oberen Hahn schließt. Wenn dieser Hahn luftdicht schließt, so hat man ein für allemal die Reduktion auf 0° und 760 mm besorgt. Ganz besonders empfiehlt sich hier die Anwendung von Hähnen mit Quecksilberringdichtung (S. 159), welche der in der 5. Auflage dieses Werkes, Bd. I, S. 159, gezeichneten und beschriebenen Konstruktion des Lungeschen „Becherhahnes" überlegen sind. Man kann auch statt dessen das Rohr oben mit einer Capillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

Dem Niveaurohre, *C*, wird die aus Fig. 79 ersichtliche Form gegeben, bei der viel Quecksilber gespart wird.

Sollen in dem Gasmeßrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Reduktionsrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muß man umgekehrt ein Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure in das Reduktionsrohr bringen, nie aber so viel, daß die Flüssigkeit über die Quecksilberkuppe hinausreicht. Die Gase müssen

stets entweder ganz feucht oder ganz trocken gemessen werden. Selbstverständlich wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes = f von dem Barometerstand *B* abgezogen.

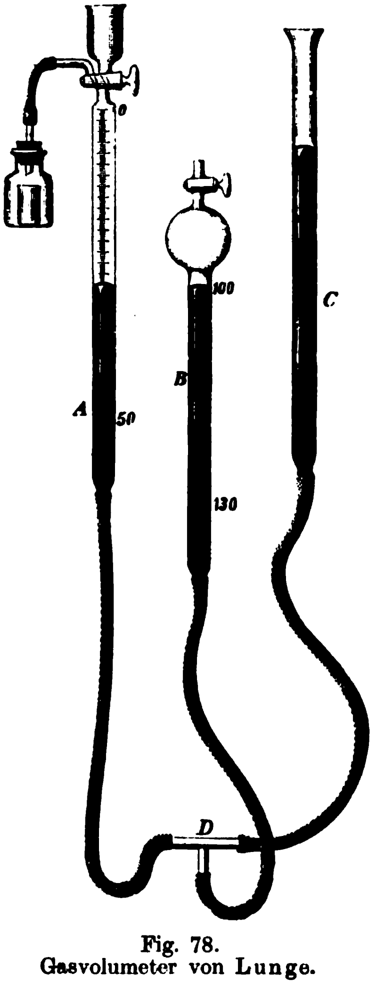


Fig. 78.
Gasvolumeter von Lunge.

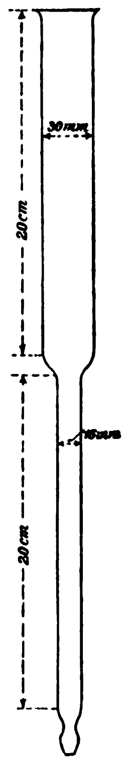


Fig. 79.
Quecksilberniveaurohr.

Um das Reduktionsrohr einzustellen, beobachtet man die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer wie auch den Barometerstand und berechnet nach der Formel

$$V_1 = \frac{V_0 (273 + t) \cdot 760}{273 \cdot B} \text{ (für trockene Gase),}$$

$$V_1 = \frac{V_0 (273 + t) \cdot 760}{273 (B - f)} \text{ (für feuchte Gase)}$$

(oder aus den Tabellen VIII—X im Anhang), welchen Raum 100 ccm von 0° und 760 mm Druck bei der heutigen Temperatur t und dem heutigen Drucke B einnehmen werden, und zwar je nach Wunsch, ob trocken oder feucht. (f bedeutet die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t.) Nun stellt man, während der Hahn des Reduktionsrohres offen steht, das Niveaurohr auf die wie oben berechnete Größe ein, die natürlich stets über 100 betragen wird. Jetzt schließt man den Hahn, und das Instrument ist fertig zum Gebrauch.

Je nachdem man öfter trockene Gase (z. B. bei der Analyse von Nitrose, von Nitraten, von Sprengstoffen) oder feuchte Gase zu messen hat, wird man das Reduktionsrohr auf trocken oder auf feucht einstellen. Man kann es jedoch leicht auch für den Fall anwenden, wo feuchte Gase mit einem auf trocken eingestellten Reduktionsrohr gemessen werden sollen und umgekehrt.

Will man z. B. trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre messen, so beobachtet man die Temperatur, entnimmt die dieser entsprechende Wasserdampftension f in Millimetern den bekannten Tabellen (z. B. Tab. XI i. Anh.) und stellt nun das Quecksilber im Gasmeßrohre um f Millimeter höher als in dem gleichzeitig auf 100 ccm eingestellten Reduktionsrohre. Dies ist besonders einfach, wenn die Gasmeßröhren so angefertigt werden, daß jeder Kubikzentimeter fast genau 10 mm Höhe im Rohre einnimmt, weil man dann gar keinen Maßstab anzulegen braucht. Will man umgekehrt ein trockenes Reduktionsrohr für feuchte Gase benutzen, so muß man das Quecksilber im Meßrohre um f Millimeter tiefer als im Reduktionsrohre einstellen, wo es immer auf 100 ccm gestellt wird. Oder aber man kann wie folgt verfahren.

Um trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre zu vergleichen, wird das Gas im Gasmessungsrohre durch Einsaugen eines Tröpfchens Wasser angefeuchtet. Dies geschieht natürlich am besten durch Einsaugen des Wassers, ehe das Gas hineingelassen wird, kann aber bei einigermaßen geschickter Manipulation auch später geschehen. Für den umgekehrten Fall bedient man sich eines Tröpfchens konzentrierter Schwefelsäure. In beiden Fällen soll nicht so viel Flüssigkeit in das Rohr kommen, daß sie über den Quecksilbermeniscus hervorragt.

Die Vorschläge von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 228; 1890) und Rey (ebenda, S. 229) zur Herstellung von fertig gefüllten und versendbaren Reduktionsröhren können hier übergangen werden, da es sich gezeigt hat, daß die Zusammenstellung des Instrumentes damit größeren Schwierigkeiten begegnet.

Alle drei Röhren *A*, *B*, *C* (Fig. 78) sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äußere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er läßt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Kann man sich derart dicken Schlauch nicht verschaffen, so behilft man sich mit dünnerem, den man mit Schnur oder Eisendraht derart umwickelt, daß die Windungen dicht nebeneinander liegen. Solche umwickelte Schläuche

halten beträchtliche Drucke aus. Alle drei Röhren werden in starken Klammern gehalten, so daß sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolumens nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung der Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, wie bei der Bromnatronmethode (S. 185), den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen u. dgl., muß man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schließt, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, daß die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen, und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, daß die Ablesung des Volums anzeigt, wieviel Raum sie im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte Druck gleich dem in *B* sind.



Fig. 80. Doppelklammer.

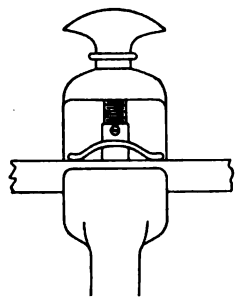


Fig. 81. Klammer.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äußerst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber gehoben, und zwar *C* um so viel mehr, daß in *B* das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C* gleichzeitig in ihren Klammern in der Art herunter, daß ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B*, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von *A* steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmäßig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von *B* sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Sekunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Daß man die Gleichstellung der Niveaus von *A* und *B* genau in derselben Art wie in allen ähnlichen Fällen durch Visieren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visierlineal mit Libelle [1]) oder sonstwie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

[1]) Ein solches hat Lunge in Ber. **24**, 3948; 1891, beschrieben.

Die hier beschriebene, gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende Federklammern anwendet. Zudem versagen diese mit der Zeit (manchmal ziemlich früh). Dieser Übelstand wird aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer [1]) anwendet, wie sie in Fig. 80 und 81 (S. 203) gezeigt ist.

In solchen Fällen, wo in das Gasmeßrohr außer dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muß auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reduktionsrohr unterhalb des Teilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Gasmeßrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren spez. Gew. = 1,36, also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers, genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, daß das Quecksilber im Reduktionsrohr auf 100, im Gasmeßrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht kompensiert.

Das Gasmeßrohr kann jede beliebige der S. 193 beschriebenen Formen des Nitrometers haben. Es ist aber aus leicht begreiflichen Gründen hier nicht so leicht und einfach, die durch Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure im Rohr selbst auszuführenden Methoden durchzuführen; namentlich kann beim Schütteln doch einmal Gas in das Reduktionsrohr dringen. Man verwendet deshalb das Gasvolumeter erstens für alle mit „Anhängefläschchen“ (S. 198) vorzunehmenden Operationen und zweitens für die eigentlichen nitrometrischen Analysen unter Hinzunahme eines besonderen, nicht graduierten Reaktions- oder Schüttelgefäßes, in dem das Gas entbunden und dann in das Gasvolumeterrohr zum Messen übergeführt wird.

Fig. 82 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 78, S. 201. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrocellulose usw. etwa 200 ccm fassende Reaktionsgefäß, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäß *E* ruht am besten in einem Ringe; zweckmäßig ist eine Form des Schüttelgefäßes, welche in der Mitte eine wulstartige Verstärkung trägt, wodurch ein Durchgleiten des schweren Gefäßes durch den Ring bzw. Klammern vermieden ist. *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempelsche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, daß das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt, und verschließt dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaktion durch Schütteln und läßt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur

[1]) Solche Doppelklammern liefert u. a. A. C. Desaga in Heidelberg.

zeigt; in A hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, daß es bis zum Ende eines auf das Ansatzröhrchen aufgestülpten Kautschukröhrchens d gekommen ist. In dieses Röhrchen führt man nach Abnahme des Käppchens b das Röhrchen a so weit ein, daß Glas mit Glas zusammenstößt[1]). Nun hebt man F und senkt C (wie in der Figur) und öffnet erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus E nach A über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure bis zum Hahn von E gelangt ist, schließt man den Hahn. Um den Fehler, der durch die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure (s. S. 192) entsteht, zu verringern, senkt man jetzt das Niveaurohr F möglichst tief und drückt dann das unter dem Einfluß des Minderdruckes aus der Schwefelsäure in E entwichene Stickoxydgas nach A. Man stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in A und B gleich hoch und B zugleich auf den Teilstrich 100. Dieses Verfahren gewährt nicht nur den Vorteil, daß man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reaktionsgefäß E, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, daß die

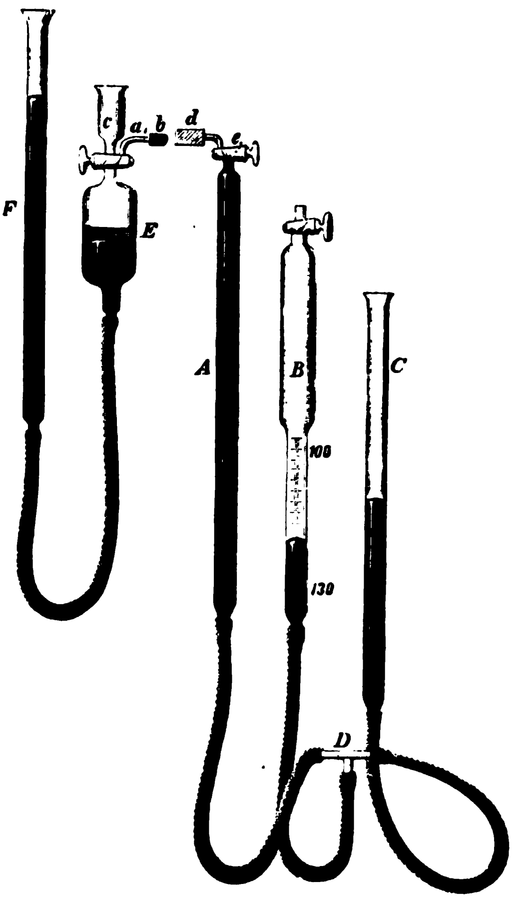


Fig. 82. Gasvolumeter mit Schüttelgefäß.

[1]) Einfacher gestaltet sich die Manipulation bei Anwendung der von Berl modifizierten Greiner-Friedrichsschen Patenthähne. Diese tragen an einer Seite, die um 90° gegenüber den Austrittslöchern der Verbindungscapillaren verstellt ist, eine Ausnehmung, derart, daß z. B. bei geeigneter Stellung des Hahnes C mit A in Verbindung gebracht werden kann. Bei dieser Stellung verbindet man nach dem Schütteln, ohne daß b aufgesetzt worden war, E mit A, hebt C, bis Quecksilber nach c tritt und treibt auf solche Art Luft aus a und d. Dann werden die Hähne in geeignete Stellung gedreht und das Gas nach A übergetrieben.

Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luftbläschen zurückbleiben. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche des Instrumentes mit Anhängefläschchen oder von dem als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100—140 ccm als Kugelrohr enthalten usw., je nach dem speziellen Gebrauche des Apparates. Am empfehlenswertesten für allgemeine Zwecke ist die in Fig. 74, S. 193 gezeigte Form des für alle Zwecke dienlichen Rohres mit mittlerer Kugel und genauer Einteilung oberhalb und unterhalb derselben.

Bei der Anwendung eines solchen besonderen Reaktionsgefäßes ist man der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Kompensation für Säureschicht u. dgl. überhoben, das Gasmeßrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reaktionsgefäße" besitzt, deren Inhalt man nach dem Schütteln zur späteren Messung im Gasvolumeter erkalten läßt, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reaktionsgefäße vornimmt. Für die Analyse von Sprengstoffen wird, wie in Fig. 72, S. 193, der Trichter des Reaktionsgefäße mit dem beschriebenen Schwefelsäureabschluß (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen.

Eine Abänderung des Lungeschen Gasvolumeters, bei dem alle Verbindungen aus Glas gefertigt sind, beschreibt Gruskiewicz (Zeitschr. f. anal. Chem. 43, 85; 1904).

Außerordentlich bequem für die Handhabung des Gasvolumeters ist das von Lunge in Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 678; 1892 beschriebene mechanische Stativ, welches S. 210 f. in seinem Gebrauche als „Universalgasvolumeter" gezeigt ist, wie es besonders für die Kohlensäure- und Kohlenstoffbestimmung nach Lunge und Marchlewski, aber auch für jede andere Anwendung des Nitrometers gebraucht werden kann.

Beiläufig erwähnt seien hier die von Lunge für die Stickstoffbestimmung in organischen Elementaranalysen (Ber. 23, 446; 1890) und von Lunge und Neuberg für Dampfdichtebestimmung (ebenda 24, 729; 1891) ausgeführten besonderen Formen von Gasvolumetern.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte, täglich sich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Meßrohr statt der Einteilung in Kubikzentimeter oder neben derselben gleich Gewichtsmengen in Milligramm, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltenen Prozente anbringen lassen. Am besten vereinigt man beides. Bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas würde man, da 1 ccm Stickstoff im Normalzustande 1,2505 mg wiegt, Intervalle (Grade) von 0,80 ccm, in $^1/_{10}$ geteilt, anbringen, von denen jedes = 1 mg N ist, und würde nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Rohres sofort das richtige Gewicht des entwickelten

Stickstoffes ablesen. Für die azotometrische Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (mit Bromnatron) könnte man entweder dieselbe Einteilung annehmen oder, da 1 ccm N im Normalzustande 1,520 mg NH_3 entspricht, Grade von 0,658 ccm = 1 mgNH_3 anbringen lassen. Verwendet man also z. B. 0,200 g Ammoniaksalz, so zeigt jeder Grad im ersteren Falle 0,5% N, im zweiten Falle 0,5% NH_3 direkt an.

Für Bestimmung von Calciumcarbonat in Knochenkohle, Mergel u. dgl., also als Calcimeter, entspricht jedes Kubikzentimeter CO_2 im Normalzustande 1,9768 mg CO_2 oder 4,4968 mg $CaCO_3$. Soll also z. B. ein Calcimeter für jeden Teilstrich 1 mg $CaCO_3$ anzeigen, so wird man diese in Zwischenräumen = 0,222 ccm setzen müssen. Verwendet man dann jedesmal 0,5 g Substanz zur Analyse, so zeigt jeder Teilstrich 0,2% $CaCO_3$. (Auf die Absorption der CO_2 in der Entwicklungsflüssigkeit muß natürlich Rücksicht genommen werden, wenn diese nicht durch die Art des Entwicklungsapparates ausgeschlossen ist.)

Eine solche spezielle Einteilung des Gasmeßrohres ist jedoch ganz unnötig, wenn man die in der folgenden Tabelle angeführten Gewichtsmengen zur Analyse verwendet, wo dann ein, wie gewöhnlich in $^1/_{10}$ ccm eingeteiltes Rohr verwendet wird.

Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von Substanzen auf, welche jetzt häufig nach gasvolumetrischen Methoden behandelt werden. Die dritte Spalte erklärt die analytische Methode; die vierte gibt das dabei entwickelte Gas an; die fünfte zeigt an, welche Gewichtsmenge der „wirksamen Substanz" (Sp. 2), ausgedrückt in Milligramm, je 1 ccm des entwickelten, auf 0° und 760 ccm reduzierten Gases entspricht. Wenn man zur Analyse das Hundertfache der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so gibt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprozente der wirksamen Substanz direkt an. In manchen Fällen wird und muß man das Zweifache, Zehnfache u. dgl. verwenden, wo dann jedes Kubikzentimeter nur 0,5 bzw. 0,1% usw. anzeigt.

Beim Gebrauch als Azotometer muß man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß zu den bei der Reaktion mit Bromnatron erhaltenen Kubikzentimetern Gas 2,5% dieses Volumens wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung noch hinzuzuzählen sind (S. 187), und daß bei der azotometrischen Analyse folglich 1 ccm N im Normalzustande in Wirklichkeit 1,2818 mg Ammoniakstickstoff oder 1,5582 mg Ammoniak entspricht, zur Analyse 0,1282 bzw. 0,1558 g Ammoniaksalz verwenden, wenn 1 ccm Gas immer 1% N bzw. NH_3 anzeigen soll.

Die in Tabelle S. 208 angegebenen Zahlen sind auf Grund der beobachteten und nicht der aus den Molekulargewichten berechneten Dichten ermittelt. Die entsprechenden Daten sind aus Landolt-Börnstein-Roth: „Physikalisch-chemische Tabellen", 4. Aufl., 1912 entnommen (vgl. Tabelle S. 181).

Japp (Journ. Chem. Soc. 59, 894; 1891; vgl. Lunge, Ber. 14, 1656 und 3491; 1891) zeigt, daß man ohne besondere Einteilung des Gasmeßrohres durch entsprechende Stellung des Reduktionsrohres die Ablesungen derart machen kann, daß sie unmittelbar die Gewichte

Tabelle IX zur Berechnung der im Gasvolumeter erhaltenen Gasmengen auf wirksame Substanz (vgl. S. 207).

1	2	3	4	5
Bezeichnung der analysierten Substanz	Wirksamer Bestandteil	Analysen-Methode	Entwickeltes Gas	1 ccm Gas = mg wirksamer Bestandteil
Organische Substanzen	Stickstoff	nach Dumas	N	1,2505
Ammoniaksalze	„	d. Bromnatron	N	1,2818 [1])
„	Ammoniak	„	N	1,5582 [1])
Harn	Harnstoff	„	N	2,956 [1])
Knochenkohle, Mergel usw.	Kohlensäure	Zersetzung mit HCl	CO_2	1,9768
„	Calciumcarbonat	„	CO_2	4,4968
Braunstein	Mangandioxyd	durch H_2O_2	O	3,8825
Chlorkalk	Chlor	„	O	1,5838
Kaliumpermanganat	Sauerstoff	„	O	0,7146
Natriumnitrat	$NaNO_3$	im Nitrometer	NO	3,7963
Natriumnitrit	$NaNO_2$	„	NO	3,0818
Kaliumnitrat	KNO_3	„	NO	4,5152
Kaliumnitrit	KNO_2	„	NO	3,8008
Ammonnitrat	NH_4NO_3	„	NO	3,5748
Nitrose	N_2O_3	„	NO	1,6974
„	HNO_3	„	NO	2,8143
„	Salpetersäure 36° Bé	„	NO	5,3333
„	Natriumnitrat	„	NO	3,7963
Nitroglycerin, Dynamit usw.	Trinitroglycerin	„	NO	3,3802
„	Stickstoff	„	NO	0,6257
Nitrocellulose, Pyroxylin	„	„	NO	0,6257
Dinitrotoluol	„	Berl-Jurrissen	NO	4,0655
Trinitrotoluol	„	„	NO	3,3032
Pikrinsäure	„	„	NO	3,4097

des gesuchten Gases ergeben. Man nehme z. B. in einem (zylindrischen) Reduktionsrohr als Einheit den Punkt 25, muß also auf 25,0 komprimieren, um die Gase auf 0° und 760 mm zu reduzieren. Da 1 ccm Stickstoff unter diesen Umständen 0,0012505 g wiegt, so bedeuten mithin 25 ccm 0,0012505 × 25 = 0,03126 g. Wenn man nun vor der Ablesung das Reduktionsrohr auf 31,3 ccm stellt, so wird jedes Kubikzentimeter im Gasmeßrohr unmittelbar 1 mg Stickstoff anzeigen.

Lunge hat gezeigt (Ber. 25, 3162; 1892), daß bei diesem Vorschlage infolge der Anwendung von nur 25 ccm zur Einstellung die Genauigkeit zu gering wird. Man kann aber Japps Vorschlag genauer ausführen, wenn man ein gewöhnliches, für diesen Fall besser von 90 bis 150 ccm eingeteiltes Reduktionsrohr benutzt, das auf 100 eingestellt ist. Will man dann im Gasmeßrohr statt Kubikzentimeter gleich Milligramm

[1]) Hier ist schon die Korrektion für die Unvollständigkeit der Reaktion angebracht. Sie beträgt 2,5% bei den Ammonsalzen und 9% bei Harnstoff; vgl. S. 187.

ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reduktionsrohr auf das Litergewicht des betreffenden Gases × 100 ccm, also

für atmosphärische Luft auf 129,28
„ Sauerstoff 142,92
„ Stickstoff 125,05
„ Stickoxyd . . . . 134,02.

Bei Kohlendioxyd = 197,68 reicht die Teilung nicht aus, darum stellt man auf 98,84 ein und rechnet jedes Kubikzentimeter im Gasmeßrohr = 2 mg. Man kann sogar noch weiter gehen, nämlich statt des Litergewichtes des wirklich vorhandenen Gases, das Gewicht der entsprechenden, schließlich gesuchten Substanz zugrunde legen. Bei der Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd bekommt man O_2 für Cl_2; das Reduktionsrohr wird dann auf $^1/_3$ des Litergewichtes des Chlors = 107,3 eingestellt und im Gasmeßrohr dann jedes Kubikzentimeter = 3 mg gerechnet. Um statt CO_2 gleich $CaCO_3$ abzulesen, setzt man $\frac{197,68 \times 100}{44 \times 4} = 112,3$ und rechnet dann 1 ccm Gas = 4 mg $CaCO_3$ usw.

Indessen gibt der Vorschlag von Japp, auch in der ihm hier gegebenen Erweiterung, nur selten einen Vorteil gegenüber dem, auf S. 206 f. durch die Tabelle S. 208 erläuterten, wonach man von vornherein ein solches Gewicht der Substanz zur Analyse verwendet, daß man bei Einstellung des Reduktionsrohres auf 100 am Gasmeßrohr unmittelbar Prozente der gesuchten Substanz ablesen kann.

Später sind auch von andern Autoren Apparate konstruiert worden, durch welche Gasablesungen ohne Zuhilfenahme von Thermometer und Barometer gleich im Normalzustande geschehen können; so von Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 22; 1894); Bleier (Ber. **30**, 2733; 1897 und **31**, 236; 1898); Bodländer (Zeitschr. f. angew. Chem. **8**, 49; 1895).

Es sei auch auf das Barothermoskop von F. Salomon (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 376; 1893 und **7**, 686; 1894) hingewiesen, an dessen Skala man das der Temperatur und dem Drucke des umgebenden Gases entsprechende Volumen direkt ablesen kann.

Universal-Gasvolumeter.

Außerordentlich erleichtert wird die Handhabung des Apparates durch das schon S. 206 erwähnte mechanische Stativ. Wir zeigen dies (abgesehen von seinem Fuße) in der Fig. 83, welche das von Lunge für alle hier in Betracht kommenden Arbeiten zusammengestellte Universal-Gasvolumeter darstellt. Die Teile *A* (Gasmeßrohr), *B* (Reduktionsrohr), *C* (Niveaurohr) sind ohne weiteres verständlich. *E* ist das Reaktions- oder Schüttelgefäß für Analyse von Salpeter, Dynamit usw. (S. 204) mit seinem Niveaurohr *F*. *D* ein Anhängefläschchen (S. 198). Die Teile *a* bis *i* dienen für Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski. Das mechanische Stativ gestattet eine grobe Einstellung der Gabelklammer *l* mittels des Stahldrahtseiles *m*, das sich auf einer Trommel *n*, versehen mit Spiralfurche und einer in ein Zahnrad ein-

greifenden Sperrklinke *o*, vermittels der Kurbel *p* aufwickelt. Mit 5 bis 6 Drehungen der Kurbel bringt man die Klammer mühelos von der

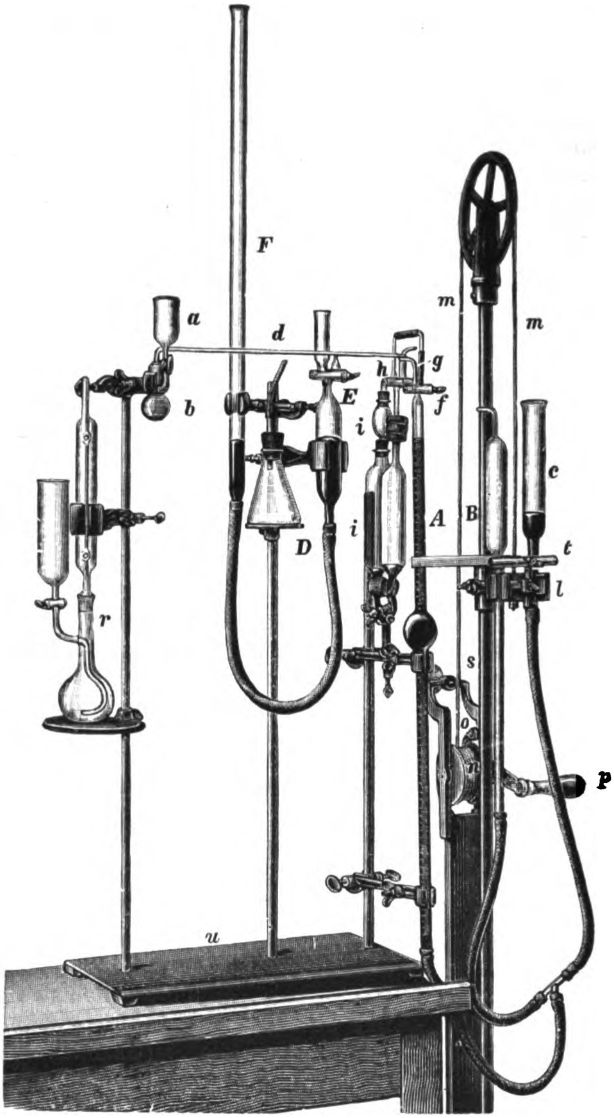


Fig. 83. Universal-Gasvolumeter von Lunge.

höchsten in die tiefste Stellung (z. B. beim Evakuieren). Beim Heben wirkt die Sperrklinke *o*, beim Senken wirft man diese mittels einer kleinen, in der Figur sichtbaren Handhabe zurück, wobei sie an einen Stift an-

schlägt. Die feine Einstellung der Klammer *l* wird durch die am Gestell der Seiltrommel befestigte Spannvorrichtung *s* bewirkt, indem das Drahtseil *m* durch eine Schraube mehr oder weniger von seiner natürlichen Stellung nach vorn gedrückt wird; man kann dadurch leicht auf $^1/_{10}$ eines Zehntelkubikzentimeters einstellen.

Selbstverständlich kann man jede der beiden Röhren, das Reduktionsrohr *B* oder das Niveaurohr *C*, in der Gabelklammer *l* auf und nieder bewegen, was ja vor jedem Versuche zur genauen Einstellung erforderlich ist; eine sehr große Verschiebung ist selten notwendig, da man das Reduktionsrohr in der Regel schon annähernd auf 100 ccm eingestellt hält und mit dem Niveaurohr gemeinschaftlich auf und nieder bewegt.

Behufs der feinen Einstellung ist das in den Ber. **24**, 3948; 1891 beschriebene Einstellungslineal (S. 203) mit Wasserwage *t* in einem Vorsprunge der Klammer *l* eingesteckt, in dem es durch eine Stellschraube festgehalten wird; das Lineal reicht seitlich bis zu dem Gasmeßrohre *A* hinüber.

Das Gasmeßrohr *A* ist so beschaffen, daß es für jede Klasse von Operationen brauchbar ist. Es faßt im ganzen 140 ccm (150 ccm wäre noch besser, gibt aber eine etwas unbequeme Länge); die Teilung geht oben von 0—30 (in $^1/_{10}$ ccm), dann kommt eine Kugel und unterhalb dieser wieder die Teilung von 100—140 ccm. Man kann also kleine Gasmengen im oberen und größere im unteren Teile ablesen; die Menge der zu analysierenden Substanz wird sich stets so wählen lassen, daß das Gasvolumen nicht gerade zwischen 30 und 70 ccm ausmacht. Durch diese Einrichtung erreicht man es, daß selbst größere Gasmengen mit Genauigkeit gemessen werden können.

Das Gasmeßrohr *A* ist zwar in seinen beiden Klammern beweglich, wird aber in der Regel nicht bewegt, da die Klammer *l* alles Nötige besorgt.

Das mechanische Stativ mit allem Zubehör ist von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

Wohl (Ber. **35**, 3493; 1902 und **36**, 674; 1903) beschreibt einen Apparat zur Gasvolum-Bestimmung mittels Druckmessung, wobei ein Gefäß von unveränderlichem Volum angewendet wird. Wohl und Poppenberg (ebenda **36**, 676; 1903) dehnen dieses Verfahren im besonderen auf die Stickstoffbestimmung in Nitraten und Salpetersäureestern (Schießbaumwolle usw.) aus.

Als Zersetzungskolben dient ein Glaskolben mit eingeschliffenem Hahn von ungefähr 100 ccm Inhalt; die abgewogene Substanz wird im Kolben mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und bis zur Lösung geschüttelt; um die Bildung von nitroser Schwefelsäure zu hindern (diese würde wegen Oximbildung bei manchen organischen Substanzen Stickstoffverluste verursachen), gibt man 0,1—0,2 g Chromsäure hinzu. Nach Auflösen der Substanz wird der Kolben in aufrechter Stellung evakuiert, entweder so weit, als es die Saugwirkung der Pumpe erlaubt, und der Manometerstand (p_1) abgelesen, oder bis zu einem bestimmten Manometerstand, z. B. 700 mm. (Dies Verfahren kann zu

Substanzverlusten, z. B. Salpetersäureverlusten bei Stickstoffbestimmung in organischen Nitraten führen.) Nach dem Evakuieren füllt man mittels eines ausgezogenen Trichters das Hahnrohr mit Quecksilber und saugt aus einem Spitzglas 10 ccm Quecksilber ein, schüttelt sofort kräftig um und kühlt, falls der Kolben sich erwärmt, mit fließendem Wasser. Anwendung des angegebenen Quecksilberüberschusses und sofortiges kräftiges Schütteln sind notwendig, um lästiges Schäumen zu verhindern. Die Reaktion erfordert 1—2 Minuten, alsdann wird der Kolben so lange in Wasser von Zimmertemperatur gelegt, bis eine Scheidung des Quecksilbers von der Schwefelsäure eingetreten ist, wobei gleichzeitig Temperaturausgleich erfolgt. Zur Bestimmung des Gasdruckes wird der Gaskolben auf einen Saugstutzen aufgesetzt und mittels der Wasserstrahlpumpe zuerst das Quecksilber ganz, dann die Schwefelsäure bis zur Hahnbohrung abgesaugt. Die Druckmessung erfolgt an dem mit der Wasserstrahlpumpe kommunizierenden Manometer. Über Berechnung der Werte und die anzubringenden Korrekturen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Kohlendioxyd-Bestimmungs-Apparate.

Es sollen hier nicht Apparate zur Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasgemischen behandelt werden; dies gehört zur technischen Gasanalyse. Ebensowenig behandeln wir hier die in sehr zahlreichen Formen konstruierten Apparate („Calcimeter"), bei denen das durch stärkere Säuren ausgetriebene Kohlendioxyd einfach durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmt wird, was nie mit großer Genauigkeit geschehen kann. Wir berücksichtigen hier vielmehr nur die gasvolumetrische Bestimmung von Kohlendioxyd, das aus festen oder flüssigen Körpern entwickelt wird.

Man kann sich hierzu des Azotometers (S. 184) oder Nitrometers (S. 188) bedienen, jedoch treten dabei besondere Schwierigkeiten durch die Löslichkeit des Kohlendioxyds im flüssigen Inhalte des Entwicklungsgefäßes und (beim Azotometer) im Sperrwasser des Gases auf.

Die Beseitigung der aus diesen Schwierigkeiten sich ergebenden Fehler ist von einer ganzen Anzahl von Erfindern versucht worden, teils durch Anwendung einer besonderen (nicht genannten) Sperrflüssigkeit, wie in dem patentierten Apparate von Baur (Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 371; 1884), der im übrigen nur ein vereinfachtes (und verschlechtertes) Azotometer vorstellt, teils durch Benutzung von Tabellen zur Korrektion der Fehler, wie in dem wesentlich in Zuckerfabriken benutzten Apparate von Scheibler und den vielfach, in Zementfabriken eingeführten Apparaten von Dietrich und von Michaëlis, sowie einer Anzahl von anderen (von Rumpf, Thörner, Fuchs u. a.).

Wirklich befriedigende Ergebnisse mit der gasvolumetrischen Kohlendioxydbestimmung erhielt man wohl zuerst durch den Apparat von Pettersson (Ber. 23, 1402; 1890), der das Kohlendioxyd zuletzt durch mittels Eisen- oder Aluminiumdraht entwickelten Wasserstoff verdrängt, die Gase über Quecksilber sammelt und das Kohlendioxyd durch ein

mit Kalilauge gefülltes Orsat-Rohr fortnimmt. Dies gelingt aber vollständig nur durch 3—4malige Wiederholung der Operation, und das Gasvolum muß dann durch Beobachtung des Thermometers und Barometers auf Normalzustand umgerechnet werden. Dieses Verfahren war demnach für technische Laboratorien kaum geeignet.

Eine vollkommene Lösung der Aufgabe bot erst das von Lunge und Marchlewski ausgebildete Verfahren dar[1]). Ihre Methode ist am nächsten mit derjenigen von Pettersson verwandt, erreicht aber durch wesentliche Unterschiede davon den Zweck mit einem einzigen Auskochen und erspart zugleich die Ablesung von Thermometer und Barometer, ja sogar jede Rechnung, indem man direkt Gewichte oder Prozente ablesen kann.

Diese Methode ist in der fünften Auflage dieses Werkes, Bd. 1, S. 171 bis 175 ausführlich beschrieben und durch Abbildungen erläutert; hier führen wir sie nur mit dieser Hinweisung an, da die zu beschreibende Methode von Lunge und Rittener an ihre Stelle getreten ist.

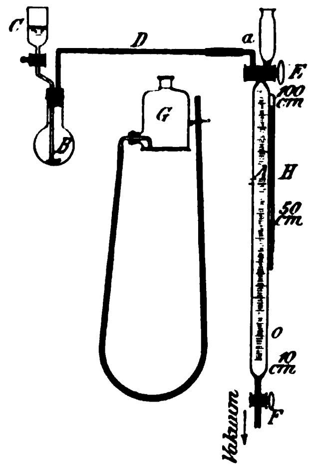


Fig. 84. Gasanalyse nach Lunge-Rittener.

Eine allgemeinere Verwendung als die Methode von Lunge und Marchlewski findet die Methode von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1849; 1906), einerseits weil sie mit einfacherer Apparatur arbeitet, andererseits die Bestimmung von in Natronlauge löslichen Gasen erlaubt, welche wie Chlor, Schwefelwasserstoff, Oxyde des Stickstoffs mit dem Absperrungsquecksilber in Reaktion treten. Das Prinzip der Lunge-Rittenerschen Methode besteht in einer überaus einfachen Gasmessung in einer Bunte-Bürette ohne Quecksilberabsperrung, sie ist mit billigerer, bequem zu handhabender Apparatur ausführbar, die aus den in jedem Laboratorium ohnehin vorhandenen Geräten zusammenstellbar ist. Die Methode ist zur Bestimmung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, von Kohlendioxyd neben Chlor verwendbar, selbstverständlich auch zur Bestimmung der obengenannten Gase für sich allein. Für die Bestimmung von gebundener Kohlensäure wird obiger Apparat (siehe Fig. 84) angewendet.

Das Kölbchen *B*, von 30 ccm Inhalt, besitzt einen Trichterhahn *C* und eine lange Capillare D, die mit der Seitencapillare des Doppelbohrungshahnes *E* der Gasbürette *A* in Verbindung steht. D soll nicht über die Unterfläche des Kautschukstopfens in *B* herausstehen. In *B*

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 4, 229; 1891; Vereinfachung des Entwicklungsgefäßes ebenda 6, 395; 1893. Man sehe über die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl nach Lunge und Marchlewski, Stahl und Eisen, 11, 666; 1891; 13, 655; 1893; und 14, 624; 1894; über diese und CO_2 aus wässerigen Lösungen, Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 412; 1891.

führt man so viel Substanz (fest oder in Lösung) ein, daß sie nicht über 80 ccm Kohlendioxyd abgeben kann, ferner eine Spirale von 15 cm dünnstem Aluminiumdraht. Dann schließt man *B* und verbindet *D* mit dem Hahne *E* der Bürette *A*. Diese ist eine gewöhnliche Bunte-Bürette, geht also unter dem Hahne *E* von 100 ccm bis 0, dann wieder bis — 10 und hat darunter noch einige Kubikzentimeter ungeteilten Raum bis zum unteren Hahne *F*. Eine Niveauflasche *G* ist in bekannter Weise mit *F* zu verbinden; sie enthält als Sperrflüssigkeit eine gesättigte Kochsalzlösung. Zunächst stellt man aber diese Verbindung nicht her, sondern verbindet *F* mit einer Wasserstrahlpumpe, die man 2 bis 3 Minuten gehen läßt, um den Apparatenkomplex *B—D—A* möglichst gut zu evakuieren. Es ist zweckmäßig, sich durch ein zwischengeschaltetes abgekürztes Quecksilbermanometer über die Größe des Vakuums zu orientieren. Ist der Apparat evakuiert, dann schließt man *F* und verbindet die Capillare unter diesem Hahne mit der Flasche *G*. Durch vorsichtiges Öffnen von *F* läßt man etwas Sperrflüssigkeit aus *G* durch *F* durchtreten, bis eben oberhalb des Hahnes *F*, also noch in dem darüber befindlichen Capillarraum von *A*. Dies geschieht, um des Dichthaltens des Hahnes *F* sicher zu sein.

Will man nun eine Lösung untersuchen, die sich noch nicht im Kölbchen *B* befindet, so gießt man sie in den Trichter *C*, läßt sie durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in *B* eintreten, spült zwei- oder dreimal mit einigen Kubikzentimetern Wasser nach und läßt schließlich genügend Salzsäure (1 Teil konzentrierte Säure + 3 Teile Wasser) eintreten, um das Carbonat zu zersetzen und das Aluminium aufzulösen. Hat man in *B* eine feste Substanz oder schon von vornherein eine Lösung, so wird auf dem eben beschriebenen Wege natürlich nur die Säure eingelassen. Jedenfalls geschieht das Einfließen der Säure nur Tropfen für Tropfen, um eine heftige Gasentwicklung zu vermeiden. Beim Nachlassen derselben erwärmt man *B*, bis alles Aluminium aufgelöst ist und bringt dann die Lösung zum Kochen, bis bei *E* sich Wassertropfen kondensieren. Nun schließt man *E* und läßt durch *C* Wasser eintreten, welches das Kölbchen *B* und die Capillare *D* vollständig anfüllen wird. Sollten in dieser noch einige Glasbläschen zurückbleiben, so bringt man sie durch vorsichtiges Öffnen von *E* nach *A* hinüber. Jetzt nimmt man die Capillare *D* von *E* ab und wartet, bis das Gas in *A* die äußere Lufttemperatur angenommen hat, wozu 20 bis 25 Minuten genügen. Hierauf liest man das mit Kautschukringen angeschlossene, neben dem freien Gasraume befindliche Thermometer *H* ab, ebenso das Barometer, öffnet langsam den Hahn *F*, bis die Flüssigkeit in *G* und *A* das gleiche Niveau angenommen hat, schließt *F* und liest das Gasvolumen in der Bürette ab, am besten mit der Göckelschen Visierblende.

Man läßt nun durch den Trichter und Hahn *E* eine Lösung von Ätznatron (1 Teil auf 2 Teile Wasser) einfließen, ohne sich um den bei Verwendung von gewöhnlichem Kochsalz in *A* entstehenden Niederschlag von Calciumcarbonat zu kümmern. Man schließt *E*, schüttelt die Bürette zur Erleichterung der Absorption des Kohlendioxyds, stellt

das Niveau durch die Flasche *G* ein, liest ab, läßt mehr Natronlauge eintreten und überzeugt sich, ob keine weitere Kontraktion des Gasvolumens mehr stattfindet. Für sehr genaue Untersuchungen verdrängt man die Natronlauge-Kochsalzlösung in *A* durch vorsichtiges Überschichten derselben mit reiner Kochsalzlösung, indem man letztere durch den Trichter und Hahn E einfließen und die gemischte Salzlösung durch F austreten läßt. Wenn die Bürette A wieder mit reiner gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist, dann schließt man die mit der gleichen Lösung beschickte Niveauflasche *G* wieder an *F* an, wobei man sorgfältig vermeidet, daß im Schlauche befindliche Luft in die Bürette *A* einsteigt, wenn nun die Niveaus in *G* und *A* auf gleiche Höhe eingestellt werden.

Der Unterschied zwischen der ursprünglichen Ablesung (*a*) und der nach der Absorption des Kohlendioxyds geschehenen (*b*) entspricht dem Volumen des Kohlendioxyds, das man in bekannter Weise auf 0° und 760 mm reduziert. Man muß natürlich Rücksicht darauf nehmen, daß die Tension einer gesättigten Kochsalzlösung nicht so groß wie die des Wassers von gleicher Temperatur ist; für die in Betracht kommenden Temperaturen kann man sie gleich 80% von der des reinen Wassers annehmen. Diese Werte folgen in der Tabelle.

Wenn man die auf Normalzustand reduzierten Gasvolumina mit a_1 und b_1 und das angewendete Gewicht (Volum) der Substanz mit n bezeichnet, so ist deren Prozentgehalt an Kohlendioxyd $= \frac{0,19768\,(a_1 - b_1)}{n}$, an Calciumcarbonat $= \frac{0,44968\,(a_1 - b_1)}{n}$.

Tabelle, enthaltend die Wasserdampftension (f_1) in Millimetern Quecksilbersäule über gesättigter Kochsalzlösung bei der Temperatur t° C.

t°	f_1	t°	f_1	t°	f_1	t°	f_1
10	7,34	15	10,18	20	13,93	25	18,84
11	7,93	16	10,86	21	14,80	26	19,99
12	8,38	17	11,52	22	15,73	27	21,21
13	8,95	18	12,30	23	16,70	28	22,48
14	9,55	19	13,10	24	17,74	29	23,83
						30	25,25

Diese Rechnung kann man durch folgendes Verfahren ersparen, wobei man direkt Prozente abliest. Man wägt gleich passende Gewichtsmengen der zu prüfenden Substanz ab. Will man die Prozente von Kohlendioxyd direkt ablesen, so wägt man ab:

bei an CO_2 reichen Substanzen . . . 0,1977 g; 1 ccm = 1 % CO_2
„ „ „ weniger reichen Substanzen . 0,3953 g; 1 „ = 0,5% „
„ „ „ armen Substanzen . . . . . 1,9768 g; 1 „ = 0,1% „

Will man gleich Prozente von kohlensaurem Kalk ablesen, so wägt man ab:

bei reinem Kalkstein	0,1799 g;	1 ccm = 2,5 % $CaCO_3$
„ kalkreichen Mergeln	0,2248 g;	1 „ = 2,0 % „
„ kalkarmen Mergeln	0,4497 g;	1 „ = 1,0 % „
„ sehr wenig Carbonate enthaltenden Substanzen, Zementen usw. . .	2,248 g;	1 „ = 0,2 % „

Statt das Kohlendioxyd, wie beschrieben, in der Bürette *A* selbst durch Natronlauge zu absorbieren, kann man auch das Gas durch Heben von *G* in eine bei *a* anzuschließende Hempelsche oder Drehschmidtsche Absorptionspipette, die mit Natronlauge beschickt ist, hinübertreiben, nach erfolgter Absorption des Kohlendioxyds durch Senken von *G* den Gasrest wieder vollständig nach *A* zurücksaugen, nach Abschließen von *E* die Niveaus in *A* und *G* gleichstellen und das jetzt durch Absorption des Kohlendioxyds reduzierte Gasvolumen in *A* ablesen (wie bei der ursprünglichen Methode von Lunge und Marchlewski).

Über die mit Hilfe der Methode von Lunge-Rittener durchführbare Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd nebeneinander resp. Chlor und Kohlendioxyd wird in einem späteren Abschnitte berichtet werden.

Allgemeine Bemerkung über Gasmeßapparate.

Es sollte kaum nötig sein, auch hier wie S. 74 zu betonen, daß man unbedingt nur richtige Apparate zur Gasmessung anwenden darf, also entweder eine Kalibrierung derselben selbst vornehmen oder von kompetenter Seite geeichte Apparate brauchen sollte. Bei der eigentlichen Gasanalyse kommt es ja meist nur darauf an, daß die als Kubikzentimeter bezeichneten Teile einander gleich sind. Bei den gasvolumetrischen Bestimmungen dagegen müssen diese den wirklichen Kubikzentimetern entsprechen, da man ja von der Gasmessung auf ein Gewicht schließt. Man muß bei der Justierung der Gefäße achten: 1. Auf die Adhäsion der Sperrflüssigkeit. Für Quecksilber ist diese = 0; bei Wasser und wässerigen Flüssigkeiten, auch Petroleum usw., kommt sie aber in Betracht. 2. Auf die Meniscus-Korrektion, die nicht nur bei verschiedenen Flüssigkeiten ungleich ist, sondern auch beim Einwägen von Wasser oder Quecksilber in solche Gefäße, die sich beim Gebrauche in umgekehrter Stellung (das geschlossene Ende nach oben) befinden, berücksichtigt werden muß. Göckel betont daher mit Recht, daß Gasmeßapparate stets hinter dem Prozent- oder Kubikzentimeter-Zeichen noch Vermerke wie: „Kor. f. H_2O“ oder „Kor. f. Hg trocken“, „Hg benetzt“ tragen sollten. Vgl. Chem. Ztg. 26, 159; 1902.

V. Aräometrie[1]).

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten spielt in der chemischen Industrie eine außerordentlich große Rolle. Sie geschieht fast ausschließlich durch Aräometer, neben denen das Pyknometer, die Westphalsche Wage usw. (die hier als bekannt vorausgesetzt werden) nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen. Allerdings sollte jedes Fabriklaboratorium mindestens einen dieser Apparate besitzen, um seine Aräometer kontrollieren zu können, bei denen besonders da, wo in erster Linie auf Billigkeit gesehen wird, unglaublich viel geringe und ganz irreführende Ware vorkommt.

Genauer als die meisten anderen Kontrollmethoden ist es, wenn man die dazu bestimmten Flüssigkeiten in einem geprüften Literkolben abwägt, wozu die Wage allerdings eine Genauigkeit von mindestens 0,1 g besitzen sollte, und alsdann das so bestimmte spezifische Gewicht mit den zu prüfenden Aräometern untersucht, unter Benutzung der für deren Reduktion auf das spezifische Gewicht vorhandenen Tabellen (s. u.). Selbstverständlich muß hierbei dieselbe Temperatur innegehalten werden, für die die Aräometer geeicht sind. Die Aräometer dürfen weder fettig oder sonst beschmutzt, noch naß sein, ehe man sie einsenkt; sie müssen vorsichtig in die Flüssigkeit eingesenkt werden und die Ablesung muß von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels, also bei A_1, A_2, Fig. 85, nicht bei B_1, B_2 geschehen (außer für undurchsichtige Flüssigkeiten, s. S. 83).

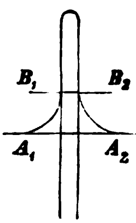


Fig. 85. Aräometerablesung.

Aräometer, welche direkt die spezifischen Gewichte anzeigen, sind für „leichte" Flüssigkeiten, d. h. solche unter dem spezifischen Gewicht 1,0, nicht selten in Gebrauch und verdienen es, noch mehr zu sein, gegenüber der Vielfältigkeit der Skalen nach Baumé, Beck usw. Oberhalb 1,0 werden sie in Fabriken so gut wie gar nicht angewendet. Es ist sehr zu bedauern, daß das Fleischersche Densimeter, dessen Zahlen immer Vielfache von 0,01 vorstellen und sich durch einfaches Vorsetzen von 1 in die wirklichen spezifischen Gewichte verwandeln, sich fast gar nicht in den praktischen Gebrauch eingeführt hat. 7° D. bedeutet ganz einfach 1,07; 25° D. = 1,25 usw.

Die Densimeter-Grade sind etwas groß. Aus diesem Grunde hat man (lange vor Fleischer) in England das Twaddell-Aräometer eingeführt, dessen Grade die Hälfte der der Densimetergrade haben,

---

[1]) Literatur s. II. Internationaler Kongreß f. angew. Chemie zu Paris nach Jahresber. f. chem. Technologie 1896, 1167; Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 867; 1898 und 16, 562; 1903; Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 313; 1906; Weinstein, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 1746; 1904; Bericht der Internationalen Analysenkommission in London, 1909; Kaiserliche Normal-Eichungs-Kommission, Deutsches Reichsgesetzblatt, Beilage zu Nr. 15 vom 9. März 1907. Domke und Reimerdes, Handbuch der Aräometrie, 1912.

also = 0,005 sind, mit Vorsetzung von 1. So ist also z. B. 7° Tw. = 1,035; 20° Tw. = 1,100; 100° Tw. = 1,500 usw. Man braucht demnach gar keine Tabelle zur Vergleichung mit den wirklichen spezifischen Gewichten, und es kann nie die geringste Unsicherheit darüber bestehen, was ein Grad Twaddell bedeutet. Es ist eigentümlich, daß dieses ebenso rationelle, wie praktische Aräometer, das gewöhnlich auf sechs Spindeln verteilt wird, in dem sonst in bezug auf Maße und Gewichte so konservativen und unpraktischen Großbritannien ausschließlich herrscht, während die Nationen des europäischen Festlandes, die alle zum metrischen Maß und Gewicht übergegangen sind, trotz aller Bemühungen sich noch nicht dazu verstanden haben, ein wirklich rationelles Aräometer, sei es das Twaddellsche oder das Densimeter, einzuführen. Am schlimmsten ist es in Amerika, wo man die unpraktischen englischen Maße und Gewichte, aber nicht das Twaddellsche, sondern das Baumésche Aräometer benutzt, und wo man, wohl um einem fühlbaren Bedürfnisse abzuhelfen, gar eine von allen anderen abweichende Baumé-Skala eingeführt hat.

In Deutschland, Frankreich und den anderen Industrieländern (außer England) ist es im Verlaufe der letzten Jahrzehnte ein wenig besser geworden, insofern heute alle übrigen Aräometer fast ganz aus dem Gebrauche verschwunden sind und dasjenige von Baumé allgemeine Herrschaft gewonnen hat. Das will aber noch nicht viel sagen, denn kein Mensch kann mit Bestimmtheit sagen, was die Bauméschen Grade eigentlich bedeuten. Ursprünglich stellte man die Spindeln dadurch her, daß man den Punkt, bis zu dem sie in reinem Wasser einsinken, = 0°, denjenigen, bis zu dem sie in 10%iger Kochsalzlösung bei 17,5° einsinken, = 10° setzte, den Zwischenraum in 10 gleiche Teile teilte und diese „Grade" nach oben hin in gleicher Weise fortsetzte, so daß also der von jedem Grade eingenommene Höhenraum immer derselbe ist, während die spezifischen Gewichte sich in ganz anderen Verhältnissen ändern. Schon dies führte zu Übelständen, denn das benutzte Kochsalz war wohl selten rein und trocken, und das spezifische Gewicht einer 10%igen Lösung daher ziemlich schwankend. Gerlach hat es für 14° R = 1,07311 bestimmt und daraus (Dingl. Journ. 198, 315; 1870) eine Tabelle zur Vergleichung der Bauméschen Grade mit den spezifischen Gewichten berechnet. Ob solche Aräometer nach Gerlach heute noch im Handel vorkommen, bleibe dahingestellt; schon ihre niederen Grade stimmen nicht genau mit den üblichen, und bei den höheren kommen ganz unerträgliche Unterschiede heraus. So müßte z. B. 66° B. nach Gerlach das spezifische Gewicht 1,8171 bedeuten, dem bei Schwefelsäure ein Gehalt von 89,5% H_2SO_4 entsprechen würde, während der Käufer von 66grädiger Säure mindestens 93% H_2SO_4 verlangt und dem Verkäufer die Anwendung eines Gerlachschen Aräometers geradezu als Betrug anrechnen würde.

Im Laufe der Zeit hatte sich die Praxis herausgebildet, die Spindeln an dem Punkte, wo sie bei 14° R in „englischer" Schwefelsäure (d. h. einer solchen von 93 bis 95% H_2SO_4) einsanken, mit 66° zu bezeichnen und den Raum zwischen diesem Punkte und 0° in 66 gleiche Teile zu

teilen. Aber was sollte man unter „englischer Schwefelsäure" verstehen? Mit reiner Säure hat man gewiß nie gearbeitet; schon der Umstand, daß 66° B meist = 1,842 gesetzt wird, erweist dies, denn reine Schwefelsäure kann dieses Gewicht bei 14° R nie erreichen, auch nicht am Punkte ihrer größten Dichte ($97^1/_2$% H_2SO_4). Dazu kam noch die Unsicherheit über den Prozentgehalt. Alle möglichen Arten von Baumé-Aräometern fanden sich im Handel vor, und große Streitigkeiten entstanden daraus. Dieser Unsicherheit suchte Kolb in Frankreich durch die Konstruktion eines „rationellen" Baumé-Aräometers abzuhelfen, dessen Grade nach einer an sich ganz richtigen physikalischen Betrachtung abgestuft waren, nämlich der folgenden:

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in der Flüssigkeit D vom Vol.-Gewicht d bis n° einsinkt, so haben beide verdrängten Flüssigkeitsvolumina je das Gewicht G des Aräometers. Also:

Gewicht des vom Aräometer verdrängten Wasservolumens = G,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d G,
Gewicht des durch n-Skalenteile verdrängten Wassers = n,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d n.

Um d n unterscheiden sich die Gewichte d G und G, also

$$dG - G = nd; \text{ folglich: } d = \frac{G}{G-n} \text{ und } G = \frac{nd}{d-1}.$$

Wenn nach J. Kolb der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Schwefelsäure vom Vol.-Gewicht 1,842 bei 15° einsinkt, mit 66 bezeichnet wird, so erhält man für G die Zahl 144,3; man hat also

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}.$$

Aus den Zahlen für das Vol.-Gewicht einer 10%igen Kochsalzlösung (v) leiten sich folgende Formeln ab:

	v	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
bei 12,5° . . .	1,073596	$d = \frac{145,88}{145,88 - n}$	$d = \frac{145,88}{145,88 + n}$
bei 15° . . .	1,073350	$d = \frac{146,3}{146,3 - n}$	$d = \frac{146,3}{146,3 + n}$
bei 17,5° . . .	1,073110	$d = \frac{146,78}{146,78 - n}$	$d = \frac{146,78}{146,78 + n}$

Das Kolbsche Aräometer basiert auf einem ungenauen Volumgewicht für reine Schwefelsäure, nämlich 1,842, kommt aber doch dem Usus der Praxis namentlich für die höheren Grade weit mehr entgegen, als das auf der 10%igen Kochsalzlösung basierende (gewöhnlich das „Gerlachsche" genannt). Allerdings ist es nicht in Kolbs eigenem Vaterlande, Frankreich, irgend allgemein angenommen, weit allgemeiner

in Deutschland. Daneben finden sich aber noch zwei andere, ganz ebenso „rationelle" Baumé-Aräometer, nämlich das holländische, dessen Formel ist: $d = \frac{144}{144 - n}$, und das noch weiter davon abweichende, von den amerikanischen Fabrikanten vereinbarte nach der Formel: $d = \frac{145}{145 - n}$. Es seien hier ferner noch folgende Umrechnungsformeln angeführt, in denen d wie oben Dichte, n Grade der betreffenden Aräometerskala bedeuten:

Balling: $d = \frac{200}{200 - n}$ (für 17,5° C),

Beck: $d = \frac{170}{170 - n}$ (für 12,5° C),

Brix-Fischer: $d = \frac{400}{400 - n}$ (für 15,63° C),

Stoppani: $d = \frac{166}{166 - n}$ (für 15,63° C).

Die folgenden Tabellen X und XI sind nach Domke und Reimerdes Vergleichstabellen von Aräometern willkürlicher Skala mit einem Baumé-Aräometer rationeller Skala für Dichten größer als I, die Tabellen XII und XIII für Dichten kleiner als I (entnommen aus: Domke-Reimerdes, „Aräometrie").

Baumé Aräometer für leichtere Flüssigkeiten als Wasser wird so hergestellt, daß der Punkt, bis zu welchem die Spindel in eine Lösung von 1 Teil Kochsalz in 9 Teilen Wasser einsinkt, mit 0, derjenige, bei welchem dieselbe sich in reinem Wasser einstellt, mit 10 bezeichnet wird. Die so gewonnenen Grade werden nach oben und unten hin fortgesetzt.

NB. Wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an einer gelösten Substanz durch Bestimmung des Volumgewichts ermittelt werden soll, so ist vor allem die Bedingung zu erfüllen, daß die Art sämtlicher Bestandteile bekannt ist und nicht fremde auf das Volumgewicht einwirkende Stoffe vorhanden sind. Es muß also erforderlichenfalls eine qualitative chemische Prüfung vorangehen.

In größeren Fabriken wird es sich entschieden lohnen, die Aräometer für den Betrieb durch Vergleichung mit Normal-Aräometern zu kontrollieren, die die wirklichen spezifischen Gewichte zeigen und aus einer zuverlässigen Quelle stammen. Wo größere Genauigkeit verlangt wird, muß man die spezifischen Gewichte auf eine größere Reihe von Spindeln (bis 19) verteilen.

Gustav Müller in Ilmenau suchte dies durch Konstruktion eines „Differential-Aräometers" zu vermeiden, vermittels gläserner Gewichte, wodurch der Wert der Spindelgrade in bestimmter Weise verändert wird (vgl. die Beschreibung des Erfinders P. Fuchs, Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 505; 1898). Die Instrumente dieser Art haben sich aber nicht als brauchbar erwiesen.

Tabelle X.

Vergleichung von Aräometern willkürlicher Skala mit einem Baumé-Aräometer rationeller Skala, dessen Formel lautet: $s = \frac{144{,}30}{144{,}30 - n}$ und dessen Normaltemperatur 15° C ist.

Für Dichten größer als 1.

Wenn ein richtiges Aräometer mit rationeller Baumèskala anzeigt:	so zeigt in derselben Flüssigkeit und bei derselben Temperatur ein richtiges Aräometer nach:							Wenn ein richtiges Aräometer mit rationeller Baumèskala anzeigt:
	Baumé Formel: $s=\frac{146{,}78}{146{,}78-n}$ Normaltemp.: 17,5° C	Baumé (holländ.) $s=\frac{144}{144-n}$ 12,5° C	Baumé (amerikan.) $s=\frac{145}{145-n}$ 15° C	Balling $s=\frac{200}{200-n}$ 17,5° C	Beck $s=\frac{170}{170-n}$ 12,5° C	Brix, Fischer $s=\frac{400}{400-n}$ 12,5° R 15,625° C	Stoppani $s=\frac{166}{166-n}$ 12,5° R 15,625° C	
0°	+ 0,05	— 0,04	0,00	+ 0,07	— 0,05	+ 0,03	+ 0,01	0°
2	2,09	+ 1,96	2,01	2,84	+ 2,31	5,58	2,31	2
4	4,12	3,95	4,02	5,61	4,66	11,12	4,61	4
6	6,15	5,95	6,03	8,38	7,02	16,66	6,92	6
8	8,19	7,95	8,04	11,15	9,38	22,21	9,22	8
10	10,22	9,94	10,05	13,92	11,74	27,75	11,52	10
12	12,25	11,94	12,06	16,70	14,09	33,29	13,82	12
14	14,29	13,93	14,07	19,47	16,45	38,84	16,12	14
16	16,32	15,93	16,08	22,24	18,81	44,38	18,42	16
18	18,35	17,93	18,09	25,01	21,16	49,92	20,72	18
20	20,39	19,92	20,10	27,78	23,52	55,47	23,02	20
22	22,42	21,92	22,11	30,55	25,88	61,01	25,32	22
24	24,46	23,92	24,12	33,32	28,23	66,55	27,62	24
26	26,49	25,91	26,13	36,09	30,59	72,10	29,92	26
28	28,52	27,91	28,14	38,86	32,95	77,64	32,22	28
30	30,56	29,91	30,15	41,64	35,31	83,19	34,52	30
32	32,59	31,90	32,16	44,41	37,66	88,73	36,82	32
34	34,62	33,90	34,16	47,18	40,02	94,27	39,12	34
36	36,66	35,90	36,17	49,95	42,38	99,82	41,42	36
38	38,69	37,89	38,18	52,72	44,73	105,36	43,72	38
40	40,73	39,89	40,19	55,49	47,09	110,90	46,02	40
42	42,76	41,88	42,20	58,26	49,45	116,45	48,33	42
44	44,79	43,88	44,21	61,03	51,80	121,99	50,63	44
46	46,83	45,88	46,22	63,80	54,16	127,53	52,93	46
48	48,86	47,87	48,23	66,58	56,52	133,08	55,23	48
50	50,89	49,87	50,24	69,35	58,87	138,62	57,53	50
52	52,93	51,87	52,25	72,12	61,23	144,16	59,83	52
54	54,96	53,86	54,26	74,89	63,59	149,71	62,13	54
56	56,99	55,86	56,27	77,66	65,94	155,25	64,43	56
58	59,03	57,86	58,28	80,43	68,30	160,80	66,73	58
60	61,06	59,85	60,29	83,20	70,66	166,34	69,03	60
62	63,09	61,85	62,30	85,97	73,01	171,88	71,33	62
64	65,13	63,84	64,31	88,74	75,37	177,43	73,63	64
66	67,16	65,84	66,32	91,51	77,73	182,97	75,93	66
68	69,20	67,84	68,33	94,29	80,08	188,51	78,23	68

Tabelle XI.

Vergleichung von Aräometern willkürlicher Skala mit einem Baumé-Aräometer rationeller Skala, dessen Formel lautet: $s = \frac{144,30}{144,30 - n}$ und dessen Normaltemperatur 15° C ist.

Für Dichten größer als 1.

n	Baumé Formel: $s=\frac{146,78}{146,78-n}$ Normaltemp.: 17,5° C	Baumé (holländ.) $s=\frac{144}{144-n}$ 12,5° C	Baumé (amerikan.) $s=\frac{145}{145-n}$ 15° C	Balling $s=\frac{200}{200-n}$ 17,5° C	Beck $s=\frac{170}{170-n}$ 12,5° C	Stoppani $s=\frac{166}{166-n}$ 12,5° R 15,625° C	Brix, Fischer $s=\frac{400}{400-n}$ 12,5 °R 15,625° C	n für Brix
	Wenn ein richtiges Aräometer nach … die nebenstehenden Grade n anzeigt, so zeigt in derselben Flüssigkeit und bei derselben Temperatur ein richtiges Aräometer mit rationeller Bauméskala an:							
0	— 0,05	+ 0,04	0,00	— 0,05	+ 0,04	— 0,01	+ 0,01	0
2	+ 1,92	2,04	1,99	+ 1,39	+ 1,74	1,73	1,45	4
4	3,88	4,05	3,98	2,84	3,44	3,47	2,90	8
6	5,85	6,05	5,97	4,28	5,18	5,20	4,34	12
8	7,81	8,05	7,96	5,73	6,83	6,94	5,79	16
10	9,78	10,06	9,95	7,17	8,53	8,68	7,23	20
12	11,75	12,06	11,94	8,61	10,23	10,42	8,67	24
14	13,71	14,07	13,93	10,05	11,92	12,16	10,12	28
16	15,68	16,07	15,92	11,50	13,62	13,89	11,56	32
18	17,65	18,07	17,91	12,94	15,31	15,63	13,01	36
20	19,62	20,08	19,90	14,38	17,01	17,37	14,45	40
22	21,58	22,08	21,89	15,82	18,71	19,11	15,89	44
24	23,55	24,08	23,88	17,27	20,40	20,85	17,34	48
26	25,51	26,09	25,87	18,71	22,10	22,59	18,78	52
28	27,48	28,09	27,86	20,16	23,80	24,33	20,22	56
30	29,45	30,09	29,85	21,60	25,50	26,07	21,66	60
32	31,41	32,10	31,84	23,04	27,20	27,81	23,10	64
34	33,38	34,10	33,84	24,49	28,89	29,55	24,55	68
36	35,34	36,10	35,83	25,93	30,59	31,28	25,99	72
38	37,31	38,11	37,82	27,38	32,28	33,02	27,44	76
40	39,28	40,11	39,81	28,82	33,98	34,76	28,88	80
42	41,25	42,11	41,80	30,26	35,68	36,50	30,32	84
44	43,21	44,12	43,79	31,71	37,38	38,24	31,76	88
46	45,18	46,12	45,78	33,15	39,07	39,97	33,21	92
48	47,15	48,12	47,77	34,60	40,77	41,71	34,65	96
50	49,12	50,13	49,76	36,04	42,47	43,45	36,09	100
52	51,09	52,13	51,75	37,48	44,17	45,19	37,53	104
54	53,05	54,14	53,74	38,93	45,87	46,93	38,98	108
56	55,02	56,14	55,73	40,37	47,56	48,67	40,42	112
58	56,99	58,14	57,72	41,82	49,26	50,41	41,87	116
60	58,96	60,15	59,71	43,26	50,96	52,15	43,31	120
62	60,92	62,15	61,70	44,70	52,66	53,89	44,75	124
64	62,89	64,16	63,69	46,14	54,35	55,63	46,19	128
66	64,85	66,16	65,68	47,59	56,05	57,36	47,64	132
68	66,82	68,16	67,67	49,03	57,74	59,10	49,08	136
70	68,79	70,17	69,66	50,47	59,44	60,84	50,52	140
72	70,75	—	71,65	51,91	61,14	62,58	51,97	144
74	—	—	—	53,36	62,84	64,32	53,41	148
76	—	—	—	54,80	64,53	66,06	54,85	152
78	—	—	—	56,25	66,23	67,80	56,29	156
80	—	—	—	57,69	67,93	69,54	57,74	160
82	—	—	—	59,13	69,63	71,28	59,18	164
84	—	—	—	60,58	71,32	—	60,62	168
86	—	—	—	62,02	—	—	62,07	172
88	—	—	—	63,47	—	—	63,51	176
90	—	—	—	64,91	—	—	64,95	180
92	—	—	—	66,35	—	—	66,39	184
94	—	—	—	67,80	—	—	67,84	188
96	—	—	—	69,24	—	—	69,28	192

Tabelle XII.

Vergleichung von Aräometern willkürlicher Skala mit einem Baumé-Aräometer rationeller Skala, dessen Formel lautet: $s = \frac{144,30}{144,30 + n}$ und dessen Normaltemperatur 15° C ist.

Für Dichten kleiner als 1.

n	Baumé	Baumé	Baumé (holländ.)	Baumé (amerikan.)	Balling	Beck	Stoppani	Cartier	n
	Wenn ein richtiges Aräometer nach:								
	Formel: $s = \frac{146,78}{146,78 + n}$	$s = \frac{146}{136 + n}$	$s = \frac{144}{144 + n}$	$s = \frac{140}{130 + n}$	$s = \frac{200}{200 + n}$	$s = \frac{170}{170 + n}$	$s = \frac{166}{166 + n}$	$s = \frac{136,8}{126,1 + n}$	
	Normaltemp.: 17,5° C	12,5° C	12,5° C	15° C	17,5° C	12,5° C	12,5° R 15,625° C	12,5° C	
	die nebenstehenden Grade n anzeigt, so zeigt in derselben Flüssigkeit und bei derselben Temperatur ein richtiges Aräometer mit rationeller Bauméskala an:								
0	+ 0,05	—	— 0,04	—	+ 0,05	— 0,04	+ 0,01	—	0
2	2,02	—	+ 1,96	—	1,49	+ 1,66	1,75	—	2
4	3,98	—	3,97	—	2,94	3,36	3,49	—	4
6	5,95	—	5,97	—	4,38	5,05	5,22	—	6
8	7,91	—	7,97	—	5,83	6,75	6,96	—	8
10	9,88	— 0,04	9,98	0,00	7,27	8,45	8,70	— 0,78	10
12	11,85	+ 1,94	11,98	2,06	8,71	10,15	10,44	+ 1,33	12
14	13,81	3,91	13,99	4,12	10,15	11,84	12,18	3,44	14
16	15,78	5,89	15,99	6,19	11,60	13,54	13,91	5,55	16
18	17,75	7,86	17,99	8,25	13,04	15,23	15,65	7,66	18
20	19,72	9,84	20,00	10,31	14,48	16,93	17,39	9,77	20
22	21,68	11,82	22,00	12,37	15,92	18,63	19,13	11,88	22
24	23,65	13,79	24,00	14,43	17,37	20,32	20,87	13,99	24
26	25,61	15,77	26,01	16,49	18,81	22,02	22,61	16,09	26
28	27,58	17,74	28,01	18,55	20,26	23,72	24,35	18,20	28
30	29,55	19,72	30,01	20,61	21,70	25,42	26,09	20,31	30
32	31,51	21,70	32,02	22,67	23,14	27,12	27,83	22,42	32
34	33,48	23,67	34,02	24,73	24,59	28,81	29,57	24,53	34
36	35,44	25,65	36,02	26,80	26,03	30,51	31,30	26,64	36
38	37,41	27,62	38,03	28,86	27,48	32,20	33,04	28,75	38
40	39,38	29,60	40,03	30,92	28,92	33,90	34,78	30,86	40
42	41,35	31,58	42,03	32,98	30,36	35,60	36,52	32,97	42
44	43,31	33,55	44,04	35,04	31,81	37,30	38,26	35,07	44
46	45,28	35,53	46,04	37,11	33,25	38,99	39,99	37,18	46
48	47,25	37,50	48,04	39,17	34,70	40,69	41,73	39,29	48
50	49,22	39,48	50,05	41,23	36,14	42,39	43,47	41,40	50
52	51,19	41,46	52,05	43,29	37,58	44,09	45,21	43,51	52
54	53,15	43,43	54,06	45,35	39,03	45,79	46,95	45,62	54
56	55,12	45,41	56,06	47,42	40,47	47,48	48,69	47,73	56
58	57,09	47,38	58,06	49,48	41,92	49,18	50,43	49,84	58
60	59,06	49,36	60,07	51,54	43,36	50,88	52,17	51,95	60
62	61,02	51,34	62,07	53,60	44,80	52,58	53,91	54,06	62
64	62,99	53,31	64,08	55,66	46,24	54,27	55,65	56,17	64
66	64,95	55,29	66,08	57,72	47,69	55,97	57,38	58,27	66
68	66,92	57,26	68,08	59,78	49,13	57,66	59,12	60,38	68
70	68,89	59,24	70,09	61,84	50,57	59,36	60,86	62,49	70
72	70,85	61,22	72,09	63,90	52,01	61,06	62,60	64,60	72
74	72,82	63,20	74,09	65,96	53,46	62,76	64,34	66,71	74
76	74,79	65,17	76,10	68,03	54,90	64,45	66,08	68,82	76
78	76,76	67,15	78,10	70,09	56,35	66,15	67,82	70,93	78
80	78,73	69,13	80,10	72,15	57,79	67,85	69,56	73,04	80
82	80,70	71,11	82,11	74,21	59,23	69,55	71,30	75,15	82
84	82,67	73,08	84,11	76,27	60,68	71,24	73,04	77,26	84
86	84,63	75,06	86,11	78,34	62,12	72,94	74,78	79,36	86
88	86,60	77,03	88,12	80,40	63,57	74,64	76,52	81,47	88
90	88,56	79,01	90,12	82,46	65,01	76,33	78,25	83,58	90
92	90,53	80,99	92,12	84,52	66,45	78,03	79,99	85,69	92
94	92,49	82,96	94,13	86,58	67,90	79,73	81,73	87,80	94

Tabelle XIII.

Vergleichung von Aräometern willkürlicher Skala mit einem Baumé-Aräometer rationeller Skala, dessen Formel lautet: $s = \frac{144,30}{144,30 + n}$ und dessen Normaltemperatur 15° C ist.

Für Dichten kleiner als 1.

Wenn ein richtiges Aräometer mit rationeller Baumé-skala anzeigt:	so zeigt in derselben Flüssigkeit und bei derselben Temperatur ein richtiges Aräometer nach: Baumé Formel: $s=\frac{146,78}{146,78+n}$ Normaltemp.: 17,5° C	Baumé $s=\frac{146}{136+n}$ 12,5° C	Baumé (holländ.) $s=\frac{144}{144+n}$ 12,5° C	Baumé (amerik.) $s=\frac{140}{130+n}$ 15° C	Balling $s=\frac{200}{200+n}$ 17,5° C	Beck $s=\frac{170}{170+n}$ 12,5° C	Brix, Fischer $s=\frac{400}{400+n}$ 12,5° R 15,625° C	Stoppani $s=\frac{166}{166+n}$ 12,5° R 15,625° C	Cartier $s=\frac{136,8}{126,1+n}$ 12,5° C	Wenn ein richtiges Aräometer mit rationeller Baumé-skala anzeigt:
0	—0,05	10,04	+0,04	10,00	—0,07	+0,05	—0,03	—0,01	10,74	0
2	+ 1,98	12,06	2,04	11,94	+2,70	2,41	+5,51	+2,29	12,64	2
4	4,02	14,09	4,03	13,88	5,47	4,76	11,05	4,59	14,53	4
6	6,05	16,11	6,03	15,82	8,24	7,12	16,60	6,89	16,43	6
8	8,08	18,14	8,03	17,76	11,01	9,48	22,14	9,19	18,32	8
10	10,12	20,16	10,02	19,70	13,78	11,83	27,69	11,49	20,22	10
12	12,15	22,18	12,02	21,64	16,56	14,19	33,23	13,79	22,12	12
14	14,18	24,21	14,01	23,58	19,33	16,54	38,78	16,09	24,02	14
16	16,22	26,23	16,01	25,52	22,10	18,90	44,32	18,39	25,91	16
18	18,25	28,26	18,01	27,46	24,87	21,26	49,86	20,69	27,81	18
20	20,28	30,28	20,00	29,40	27,64	23,62	55,40	22,99	29,71	20
22	22,31	32,30	22,00	31,34	30,41	25,97	60,94	25,29	31,60	22
24	24,35	34,33	24,00	33,28	33,18	28,33	66,49	27,59	33,50	24
26	26,38	36,35	25,99	35,23	35,95	30,68	72,03	29,89	35,40	26
28	28,42	38,38	27,99	37,17	38,72	33,04	77,58	32,19	37,29	28
30	30,45	40,40	29,99	39,11	41,50	35,40	83,12	34,50	39,19	30
32	32,48	42,42	31,98	41,05	44,27	37,76	88,66	36,80	41,09	32
34	34,52	44,45	33,98	42,99	47,04	40,12	94,21	39,10	42,98	34
36	36,55	46,47	35,98	44,93	49,81	42,47	99,75	41,40	44,88	36
38	38,59	48,50	37,97	46,87	52,58	44,83	105,30	43,70	46,78	38
40	40,62	50,52	39,97	48,81	55,35	47,19	110,84	46,00	48,67	40
42	42,65	52,54	41,96	50,75	58,12	49,54	116,39	48,30	50,57	42
44	44,69	54,57	43,96	52,69	60,89	51,90	121,93	50,60	52,46	44
46	46,72	56,59	45,96	54,63	63,66	54,25	127,48	52,90	54,36	46
48	48,76	58,62	47,95	56,57	66,44	56,61	133,02	55,20	56,26	48
50	50,79	60,64	49,95	58,51	69,21	58,97	138,56	57,50	58,15	50
52	52,82	62,66	51,95	60,45	71,98	61,32	144,10	59,80	60,05	52
54	54,86	64,69	53,94	62,39	74,75	63,68	149,64	62,10	61,95	54
56	56,89	66,72	55,94	64,33	77,52	66,04	155,19	64,40	63,85	56
58	58,93	68,74	57,94	66,27	80,29	68,39	160,73	66,70	65,74	58
60	60,96	70,76	59,93	68,21	83,06	70,75	166,27	69,00	67,64	60
62	62,99	72,78	61,93	70,15	85,83	73,11	171,81	71,30	69,54	62
64	65,03	74,81	63,92	72,09	88,60	75,47	177,36	73,61	71,43	64
66	67,06	76,83	65,92	74,03	91,37	77,83	182,90	75,91	73,33	66
68	69,10	78,86	67,92	75,97	94,15	80,18	188,45	78,21	75,23	68
70	71,13	80,88	69,91	77,91	96,92	82,54	193,99	80,51	77,12	70
72	73,16	82,90	71,91	79,85	99,69	84,90	199,53	82,81	79,02	72
74	75,20	84,93	73,91	81,79	102,46	87,25	205,08	85,11	80,92	74
76	77,23	86,95	75,90	83,74	105,23	89,61	210,62	87,41	82,81	76
78	79,27	88,98	77,90	85,68	108,00	91,97	216,17	89,71	84,71	78

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper bedient man sich der Volumenometer von Schumann (Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 1887; 1884), Michaëlis, Thörner u. a. m. (vgl. später bei der Zementanalyse).

Eine sehr einfache und schnelle Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten geschieht häufig durch Wägen des aus einer genauen Pipette ausfließenden Inhaltes derselben. Selbstverständlich wird man die Flüssigkeit vorher auf die gewünschte Temperatur bringen. Riiber (Chem.-Ztg. 27, 94; 1903) beschreibt diese altbekannte und ganz selbstverständliche Methode von neuem. Das einzig Neue dabei ist, daß er die Flüssigkeit in der Pipette selbst wägt, die zu diesem Zwecke von der Spitze bis zur Marke im Halse genau 20 ccm faßt (also nicht auf Auslaufen eingestellt ist). Genauere Resultate soll man mittels Pipetten erhalten, die mit einem Weinhold - Dewarschen evakuierten Luftmantel umgeben sind, deren Justierung und Handhabung aber nicht so einfach ist.

Mit dem Namen „Aräo - Pyknometer" bezeichnet Aug. Eichhorn in Dresden ein Instrument zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes kleiner Mengen von Flüssigkeiten (DRP. 49683). Es ist ein Aräometer, welches zwischen seinem Belastungskörper und der Spindel eine mit Glasstöpsel versehene Hohlkugel trägt, die 10 ccm faßt und mit der zu wägenden Flüssigkeit vollständig gefüllt wird. Wenn man nun das Instrument in einen mit destilliertem Wasser von 17,5° C gefüllten Zylinder taucht, so kann man das spezifische Gewicht direkt an der Skala ablesen. Ein ähnliches Pyknometer beschreibt Rebenstorff (Chem.-Ztg. 28, 889; 1904).

In vielen Industrien sind schon längst spezielle Aräometer im Gebrauche gewesen, wie Alkoholometer, Saccharimeter, Acetometer usw., die zum Teil sogar amtlich geeicht werden. Weniger im Gebrauche sind analoge Instrumente für die aräometrische Untersuchung von Mineralsäuren, Alkalien und Salzen. Jetzt werden auch solche, nach den zuverlässigsten Tabellen mit besonderer Sorgfalt angefertigt, von Gustav Müller in Ilmenau in den Handel gebracht (Chem.-Ztg. 22, 104; 1898). Ausführliche Temperatur-Korrektionstafeln für diese Aräometer (für Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak) gibt P. Fuchs (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 745; 1898); weitere Tabellen für eine größere Zahl von Flüssigkeiten und Lösungen (ebenda S. 909). Bei „Schwefelsäure" werden wir die Tabellen der Normal-Eichungskommission erwähnen.

Allgemeine Vorschriften über Aräometer.

Der II. Internationale Kongreß für angewandte Chemie zu Paris hat nach dem Jahresb. f. chem. Technol. 1896, 1167 folgende Bestimmungen für Aräometer aufgestellt:

1. Die Skalen enthalten entweder die spezifischen Gewichte oder Grade nach Baumé, Brix, Balling usw. Die Beziehung dieser Grade

auf die spezifischen Gewichte wird durch eine internationale Kommission festgesetzt.

2. Für Flüssigkeiten von verschiedenen capillaren Eigenschaften sind tunlichst gesonderte und demgemäß bezeichnete Aräometer zu verwenden; wenn nicht, sind entsprechende Korrekturen vorzunehmen.

3. Die Ablesung soll in der Regel an der Schnittlinie des Flüssigkeitsspiegels mit dem Aräometer stattfinden, ohne Berücksichtigung des dort entstehenden Meniscus (vgl. S. 217, Fig. 85). In undurchsichtigen Flüssigkeiten, wo dies nicht angeht, sollen die Ablesungen eines nicht unter gleichen Bedingungen justierten Aräometers auf eine dem wirklichen Flüssigkeitsstande entsprechende Ablesung reduziert werden.

4. Die Aräometer sollen mit einem Celsius-Thermometer versehen sein, dessen Skala den Eispunkt enthalten muß.

5. Um festzustellen, daß die im Innern des Instruments befindliche Skala ihre Lage nicht ändert, soll an einem Ende des Stengels eine Strichmarke so angebracht werden, daß sie sich mit dem Grenzstrich der Skala deckt.

6. Die Gesamtfehler eines Aräometers sollen nicht mehr als den Betrag des kleinsten Teilabschnittes der Skala ausmachen.

Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 867; 1898; 16, 562; 1903) macht darauf aufmerksam, daß auf den Aräometern nicht nur eine Angabe der Gebrauchstemperatur, sondern auch der Temperatur des zur Vergleichung dienenden Wassers enthalten sein sollte, sowie darüber, ob sich die spezifischen Gewichte auf Normaldruck (76) oder auf den luftleeren Raum (0) beziehen. Die deutsche Normal-Eichungskommission bezieht bei Aräometern die Angaben auf Wasser größter Dichte und Normaldruck, also $\frac{15^0}{4^0}$ (76). Dagegen sind die Senkkörper der Mohrschen (Westphalschen usw.) hydrostatischen Wage fast immer auf $\frac{15^0}{15^0}$ (76) justiert, können also gar nicht mit den amtlich geeichten Aräometern stimmen. Aräometer sollten auch stets den Vermerk tragen, ob die Ablesung in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels oder an der höchsten Stelle des capillaren Wulstes erfolgen solle. Auch Pyknometer sollen immer in obiger Weise genau bezeichnet werden.

Vorschriften der Reichsanstalt für Maß und Gewicht über Aräometer.

Von dieser Kommission werden Aräometer, welche die Dichte einer Flüssigkeit, bezogen auf Wasser größter Dichte als Einheit, den Prozentgehalt oder die Grädigkeit einer Flüssigkeit in Graden einer willkürlichen Skala angeben, zur Eichung zugelassen. Die im Reichsgesetzblatte (Beilage zu Nr. 15; 1907) enthaltenen Vorschriften sollen hier, soweit sie für das vorliegende Werk in Betracht kommen, wiedergegeben werden.

Zulässig sind Aräometer aus durchsichtigem Glase mit und ohne Thermometer. Die Skalen sollen unveränderlich befestigt sein, die Teilstriche sollen in Ebenen liegen, welche zur Achse des Aräometers

senkrecht stehen. Beim Eintauchen soll das Aräometer sich lotrecht einstellen. Die Aräometerskala darf

a) bei Dichte-Aräometern nur in 0,001, 0,0005, 0,0002 und 0,0001 Einheiten der Dichte,

b) bei Prozent- und Grad-Aräometern nur in ganze, halbe, fünftel oder zehntel Prozente oder Grade eingeteilt sein. Die Thermometerskala darf nur nach ganzen, halben, fünftel oder zehntel Graden der hundertteiligen Skala (C) eingeteilt sein. Nebenteilungen irgendwelcher Art sind weder auf der aräometrischen, noch auf der thermometrischen Skala zulässig. Die Bezifferung der Skalen muß eindeutig und klar sein.

Die Aufschriften sollen in der Regel auf den Skalen angebracht sein. Die Aufschrift der Aräometerskala soll die Art des Instrumentes und seiner Anwendung unzweideutig kennzeichnen, insbesondere soll sie, falls der Name des Aräometers dies nicht schon kenntlich macht, angeben, für welche Flüssigkeit das Aräometer bestimmt ist, ebenso bei welcher Temperatur (Normaltemperatur) es richtig anzeigen soll. Ist das Aräometer für undurchsichtige Flüssigkeiten bestimmt, so daß die Ablesung nur an der oberen Begrenzung des Flüssigkeitswulstes erfolgen kann, so soll die Aufschrift einen entsprechenden Hinweis erhalten, z. B. „Ablesung am Wulstrande", „Ablesung oben", „obere Ablesung" oder ähnlich.

Die Abweichungen der Angaben von der Richtigkeit dürfen an der Aräometerskala höchstens betragen:

a) Bei den Prozent- und Grad-Aräometern, je nachdem die Aräometerskala eingeteilt ist in

ganze	Prozente / Grade	 0,4	Prozent / Grad
halbe	Prozente / Grade	 0,25	Prozent / Grad
fünftel	Prozente / Grade	 0,15	Prozent / Grad
zehntel	Prozente / Grade	 0,1	Prozent / Grad

b) Bei den Dichte-Aräometern: in der Regel den Wert eines kleinsten Teilabschnittes, soweit nicht die besonderen Vorschriften abweichende Bestimmungen enthalten.

Besondere Vorschriften.

Alkoholometer.

Zulässig sind nur Thermo-Alkoholometer, deren Stengel kreisförmigen Querschnitt haben, welche bei der Temperatur 15° den Alkoholgehalt weingeistiger Flüssigkeiten, einschließlich des denaturierten Branntweins, in Gewichtsprozenten angeben. Die Länge eines ganzen Prozents auf der Alkoholometerskala muß bei einer Einteilung in halbe Prozente mindestens 2 mm, bei einer Einteilung in ganze oder fünftel Prozente mindestens 4 mm und bei einer Einteilung in zehntel Prozente mindestens 6 mm betragen.

Saccharimeter.

Zulässig sind Saccharimeter, welche bei zuckerhaltigen Lösungen den Gehalt an reinem Zucker in Gewichtsprozenten angeben. Die Länge eines ganzen Prozents auf der Saccharimeterskala muß bei einer Teilung in halbe, ganze oder fünftel Prozente mindestens 4 mm, bei einer Teilung in zehntel Prozente mindestens 6 mm betragen.

Aräometer für Mineralöle.

Zulässig sind Aräometer für Mineralöle, deren Stengel kreisförmigen Querschnitt haben müssen, welche bei 15° die Dichte angeben. Die Skala darf keine Dichteangaben unter 0,61 und keine über 0,99 enthalten. Die Abweichungen von der Richtigkeit dürfen an der Aräometerskala in dem Dichtebereich 0,83 bis 0,99 höchstens eine ganze Einheit des kleinsten Teilabschnitts, in dem Dichtebereich 0,61 bis 0,829 höchstens eine halbe Einheit des kleinsten Teilabschnitts, jedoch bei Teilungen in 0,0002 und 0,0001 eine ganze Einheit betragen.

Aräometer für Schwefelsäure.

Zulässig sind Aräometer, welche in schwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten den Gehalt an reiner Schwefelsäure in Gewichtsprozenten, und zwar innerhalb des Bereichs von 0 bis 97% angeben.

Aräometer nach Dichte.

Zulässig sind Aräometer nach Dichte für:

	innerhalb d. Dichtebereichs
a) Schwefelsäure	von 1,00 bis 1,85
b) Salpetersäure	„ 1,00 „ 1,55
c) Salzsäure	„ 1,00 „ 1,25
d) Natronlauge	„ 1,00 „ 1,55
e) Glycerin	„ 1,00 „ 1,30
f) Kochsalzlösung	„ 1,00 „ 1,23
g) Ammoniak	„ 0,85 „ 1,00
h) Seewasser	„ 1,00 „ 1,04
i) Milch (nur für obere Ablesung)	„ 1,015 „ 1,04
k) Rosmarinöl	„ 0,89 „ 0,93
l) Branntwein	„ 0,79 „ 1,00

Aräometer nach Baumé-Graden.

Zulässig sind Aräometer, welche bei der Temperatur 15° die Baumé-Grade angeben von

	innerhalb des Bereichs
a) Schwefelsäure	von 0 bis 70 Grad
b) Salpetersäure	„ 0 „ 50 „
c) Salzsäure	„ 0 „ 30 „
d) Farb- und Gerbstoffauszügen (nur für obere Ablesung)	„ 0 „ 30 „
e) Kochsalzlösung	„ 0 „ 30 „

Die Grade Baumé sollen mit der zugehörigen Dichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, durch die Formel verbunden sein:

$$n = 144{,}3 - \frac{144{,}3}{S_{15/15}}.$$

wo n die Grade Baumé, $S_{15/15}$ die zugehörige Dichte bezeichnet.

VI. Zug-, Druck- und Geschwindigkeitsmessung.

(Manometer und Anemometer.)

Die Aufgabe, in einem Gasstrome den Druck zu messen, unter welchem er steht, wird in der Technik sehr häufig gestellt. Wir beschäftigen uns hier nicht mit der Messung hoher Drucke (oder Minderdrucke), die in die Maschinenbaulehre gehört, sondern nur mit derjenigen kleiner Druckdifferenzen, wie sie bei Kaminen, Gasgeneratoren, in Schwefelsäurekammern, in Reaktionstürmen und Gasleitungen und bei anderen technischen Operationen häufig vorkommen [1]). Oft läßt sich eine solche Operation nur durch ständige Messungen dieser Art rationell führen. Entweder begnügt man sich mit der Beobachtung der am Instrumente auftretenden Unterschiede im Druck, oder man gründet darauf eine Berechnung der Geschwindigkeit des Gasstromes und der in einer bestimmten Zeit durch das System hindurchgehenden Gasmengen.

Als statischen (Ruhe-)Druck (p_{st}) bezeichet man den inneren Druck eines geradlinig strömenden Gases, also den Druck, den ein parallel zur Kanalwand strömendes Gas auf diese ausübt. Ein bewegtes Gas erzeugt aber noch einen Geschwindigkeits- oder dynamischen Druck (p_d), wobei $p_d = \frac{\gamma v^2}{2g}$ resp. $v = \frac{\sqrt{2 g p_d}}{\gamma}$ (γ = Raumgewicht des Gases in g/Liter, v = Strömungsgeschwindigkeit des Gases in m/sek. p_d erhält man in mm Wassersäule). Die Summe aus statischen und dynamischen Druck ergibt den Gesamtdruck.

Allgemeines über Druckmessungen resp. Geschwindigkeitsmessungen.

Für die Messung des Gesamtdruckes ist nur die Stellung *b* (Fig. 86) des Meßrohres einigermaßen zuverlässig. Stellungen *a* und *c* zur Messung des statischen Druckes sind zu vermeiden. Stellung *d* gibt ganz unbrauchbare Werte. Meßrohre und ihre Zuleitung müssen gasdicht sein. Bei Benutzung von Gummischläuchen dürfen nur neue Schläuche Ver-

[1]) Über die Beurteilung der Verbrennungsvorgänge in Feuerungsanlagen durch Zugmessung berichtet Dosch (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 392, 421; 1907). Über Zugmessung in Schwefelsäurekammern siehe Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 4. Aufl., I. Bd., S. 772; 1916. Allgemeines über Zug- und Druckmessung und hierzu angewendete Meßgeräte findet sich bei Dosch (Stahl und Eisen **30**, 117; 1910), Hoff (ebenda **31**, 993; 1911), Stach (ebenda **31**, 1752, 1880; 1911), Contzen (ebenda **32**, 593; 1912), Verbeck (Chem.-Ztg. **37**, 1338, 1361; 1913). Für die Messung von unter Überdruck stehenden großen Gasmengen vgl. man die Dissertation von Heinrich Bachmann, Heidelberg, 1912, bei Karl Pfeffer.

wendung finden. Gebrauchte Schläuche können Gas abgeben. Durch Reibung des strömenden Gases an der Rohrwand entsteht eine Geschwindigkeitsverminderung. Behufs Ermittlung der mittleren Gasgeschwindigkeit muß die Geschwindigkeit an einer größeren Anzahl von Stellen des Rohrquerschnitts vorgenommen werden. Die Ablesungen sollen dann möglichst rasch erfolgen. Messungen in der Nähe von Krümmern oder Formstücken sind ungenau. Vorteilhaft werden sie in geradlinigen, möglichst glatt abgedrehten Rohren vorgenommen, deren Länge wenigstens das Fünffache des Rohrdurchmessers beträgt.

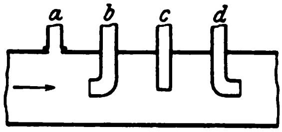


Fig. 86. Druckmessung.

Instrumente, welche einfach statische Druckunterschiede zwischen zwei benachbarten Räumen, gewöhnlich zwischen dem Innern eines Apparates und der atmosphärischen Luft, messen, nennt man Manometer. Wenn sie dynamische Unterschiede messen, also die Gasgeschwindigkeit direkt angeben, so nennt man sie Anemometer.

Die einfachsten und für manche Zwecke schon hinreichenden Manometer für kleine Druckunterschiede sind gläserne U-Röhren, Fig. 87, mit Maßstab *C*, deren einer Schenkel *A* durch das Rohr *D*, welches die Wand *E* durchbricht, in das Innere des jenseits herrschenden Gasstromes hineinragt, während *B* nach der äußeren Luft hin offen ist. Wenn der Druck auf der linken Seite stärker ist als auf der rechten, so wird die Flüssigkeit in *B* höher stehen, im umgekehrten Falle diejenige in *A*.

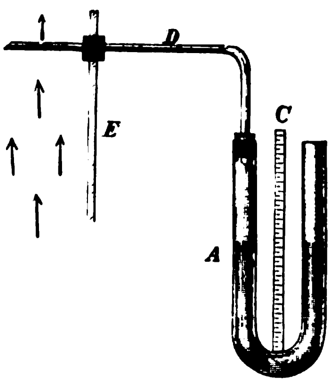


Fig. 87. Manometer.

Die doppelte Ablesung an den zweischenkligen Manometern ist umständlich und wenig genau. Einschenklige Manometer wie das in Fig. 88 wiedergegebene von Lux vermeiden dies. Der zweite Manometerschenkel ist durch ein weites Gefäß ersetzt. Sind s_1 und s_2 die beiden Querschnitte, h_1 und h_2 die Verschiebungen der Flüssigkeitsspiegel, so ist $h_2 = \frac{h_1 \times s_1}{s_2}$. Die Luxschen Manometer werden meist mit einem Querschnittsverhältnis 1 : 36 hergestellt.

Manometer mit senkrechter Röhre, wie das in Fig. 87 gezeichnete, sind zu wenig empfindlich für Zugmessungen, da z. B. einer Wasserdruckhöhe von 0,1 mm schon eine Zuggeschwindigkeit von 1,23 m per Sekunde entspricht. Das einfachste Mittel, um die Messungen so kleiner Druckunterschiede genauer zu machen, ist das von Péclet angewendete Manometer mit geneigter Seitenröhre, Fig. 89. Es besteht aus einem

weiten Gefäß A, an das sich ein schwach geneigtes Seitenrohr B mit einer ihm parallel laufenden Skala anschließt. Das zur Befestigung beider dienende, senkrechte Brett ist auf einem mit Stellschrauben versehenen horizontalen Brette befestigt, und die Wasserwage C dient zur genauen Einstellung ins Niveau, worauf der Winkel, den B mit der Horizontalen bildet, leicht zu bestimmen ist. Die Flüssigkeit (Wasser oder wegen der viel geringeren Reibung besser Alkohol) nimmt in B einen sehr langen Meniscus an, dessen Krümmung bei einem Rohrdurchmesser von 2—3 mm sich senkrecht zur oberen Wölbung des Rohres stellt, so daß man sehr leicht ablesen kann. Bei einer Neigung des Rohres von $^1/_{25}$ zeigt jedes Millimeter an der geneigten Röhre eine Druckdifferenz von 25 mm Höhe in A an. Da man an der Skala $^1/_2$ mm ablesen kann, so kann man leicht Drucke von nur 0,02 mm messen.

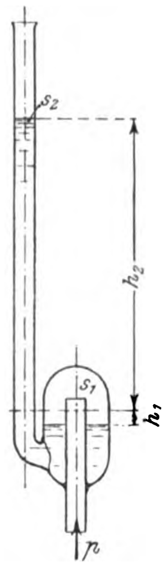


Fig. 88. Manometer von Lux.

Man wendet viel lieber Alkohol an, weil dieser weit schneller als Wasser zu seiner ursprünglichen Lage zurückkehrt. Natürlich muß man die Drucke entsprechend dem spezifischen Gewichte des Alkohols korrigieren. Bei Alkohol von 0,800 spezifisches Gewicht z. B. entspricht 1 mm nur 0,8 mm Wasserdruck bzw. 1,25 mm gleich 1 mm Wasserdruck.

Vor jeder Ablesung muß man durch Neigen des Instrumentes das Innere des Rohres B oberhalb der Flüssigkeit befeuchten.

Da die Reduktion der Ablesungen auf Vertikaldruck durch die Neigung von B nur dann mit der Wirklichkeit übereinstimmt, wenn die Röhre B eine absolut richtige innere, obere Wölbung hat, was bei Glasröhren selten zutrifft, so ist es vorzuziehen, das Gefäß B so zu wählen, daß man

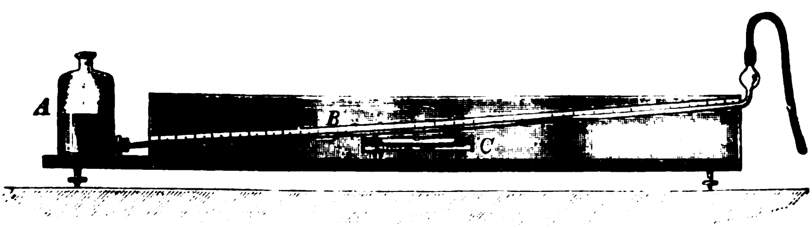


Fig. 89. Manometer von Péclet.

seinen inneren Durchmesser genau messen kann, und die Skala auf B empirisch zu graduieren, indem man mittels einer Pipette hintereinander bestimmte, gleiche Mengen Flüssigkeit eingießt und die Stellung in B notiert. Da man leicht berechnen kann, um welche Höhe die Flüssigkeit in A bei jeder Pipettenfüllung gestiegen ist, so ergibt sich

die Multiplikation dieser Größe auf der Skala von B durch die Beobachtungen.

Es kommt viel darauf an, an welcher Stelle des Gaskanals das diesen mit dem Manometer verbindende Rohr steht, und in welchem Winkel zur Gasrichtung. Der statische Druck wird nur dann richtig abgelesen werden, wenn die Mündung des Verbindungsrohres senkrecht auf der Richtung des Gasstromes steht (wie in Fig. 87). Der Druck ist aber ein verschiedener an verschiedenen Stellen des Querschnittes der Gasleitung.

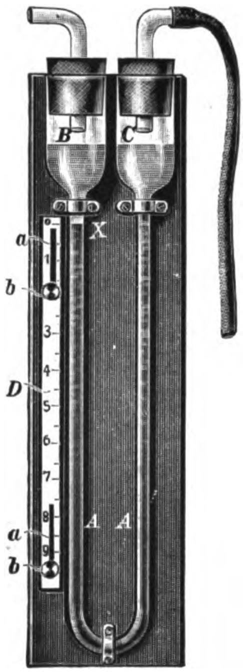


Fig. 90. Zug- und Druckmesser von Kretz-Seger.

Für den gleichen Zweck geeignet, aber durch genaue Ausführung besonders ausgezeichnet, sind die Mikromanometer nach R. Fueß in Steglitz und nach Krell (bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg). Das Mikromanometer nach Krell ist mit genau einstellbaren Übersetzungen von 1 : 200 bis 1 : 10 versehen, so daß Maximaldrucke von 1 mm bis 20 mm Wassersäule, resp. bei Verwendung von Staugeräten (s. später) Geschwindigkeiten bis zu 3 m/sek resp. 13 m/sek mit dem Krellschen Instrumente gemessen werden können. Über das Recknagelsche Mikromanometer vgl. Chem. Apparatur **5**, 25; 1918.

Auf anderem Wege sucht denselben Zweck einer genaueren Ablesung der Drucke das Differential-Manometer zu erreichen. Eine Form desselben ist der Kretz-Segersche Zug- und Druckmesser, Fig. 90 (zu haben bei der Redaktion der Tonindustriezeitung, Berlin).

Ein aus einem kalibrierten Glasrohr gebildetes U-Rohr A läuft an seinen oberen Enden in zwei gleich weite größere Glasröhren B und C aus. Die kommunizierende Röhre BAC ist auf einem Brett befestigt, welches außerdem eine mit dem einen Schenkel parallel liegende, durch Schlitze $a\,a$ und Stellschrauben $b\,b$ verstellbare Skala D trägt. Die kommunizierende Röhre ist mit zwei, sich nicht mischenden Flüssigkeiten von nahezu gleichem spezifischen Gewicht derart gefüllt, daß ihre Berührungsstelle in der Nähe des Nullpunktes der Skala liegt.

Als Flüssigkeiten zur Füllung können verwendet werden: Wasser und Anilinöl, oder Solaröl und verdünnter Weingeist, von denen je eine Flüssigkeit am besten gefärbt wird. Der Apparat wird in der Nähe der Beobachtungsstelle an die Wand gehängt und bei Messung eines Überdruckes über die Atmosphäre, der mit einem Pfropfen und Glasrohr versehene Schenkel B, bei Messung eines Niederdruckes aber der Schenkel C durch Kautschuk-, Glas- oder Metallröhren in Verbindung mit dem Raum gebracht, in dem die Druckdifferenz

beobachtet werden soll. Der andere Schenkel kommuniziert mit der Atmosphäre.

Ist der Apparat senkrecht angebracht und die Skala durch Verschieben in ihren Schlitzen so gestellt, daß ihr Nullpunkt auf die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten fällt, und wird der eine Schenkel mit einem Feuerzuge, einer Gas- oder Windleitung usw. in Verbindung gebracht, so wird eine geringe Niveauverschiebung der Flüssigkeiten in den beiden weiteren Gefäßen *B* und *C* herbeigeführt. Die Niveauverschiebung wird in vergrößertem Maßstabe markiert durch eine Verschiebung der Berührungsstelle der beiden, sich nicht mischenden Flüssigkeiten in der engen Röhre *A*, und zwar im Verhältnis der Querschnitte des weiteren Gefäßes und der engeren Röhre.

Es sei beispielsweise das Querschnittsverhältnis der Röhre *A* und der Gefäße *B* und *C* wie 1 : 20; dann wird eine Senkung des Flüssigkeitsspiegels in *B* um 1 mm, eine Verschiebung des Punktes *x* um 20 mm herbeiführen, so daß sehr geringe Niveaudifferenzen deutlich sichtbar gemacht werden können.

Die Teilung der am Apparate angebrachten Skala ist entweder für relative Vergleiche eine empirische, oder aber für genauere Messungen auf Wasserdruck in Millimetern bezogen. Der Abstand der Teilstriche berechnet sich in letzterem Falle aus den Querschnittsverhältnissen der Röhre *A* und der Gefäße *B* und *C* und den spezifischen Gewichten der zur Füllung benutzten Flüssigkeiten.

Der Apparat ist um so empfindlicher und genauer, je größer das Verhältnis des Querschnitts der oberen Gefäße, zu dem der engeren kommunizierenden Röhre ist, und je weniger die spezifischen Gewichte der zur Füllung verwendeten Flüssigkeiten voneinander abweichen. Der Nachteil des Apparates besteht in recht langsamer Anzeige, dadurch daß die schwerere Flüssigkeit an der Rohrwandung haftet. Ferner muß das Instrument bei der Messung stets genau senkrecht gehalten werden.

Das Flüssigkeitsmanometer nach Rabe (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 422; 1907) (bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg) vermeidet das Durchtreiben der leichteren Flüssigkeit durch die schwerere, bei plötzlichen Druckschwankungen durch eine eingelegte Drosselkugel. Soll der Apparat als Geschwindigkeitsmesser (unter gleichzeitiger Anwendung einer Staueinrichtung s. unten) dienen, so erfolgt die Einteilung in Druck (mm WS) und in Geschwindigkeit (m/sek).

Auf demselben Prinzip beruht das Differentialmanometer von A. König (zu beziehen von Dr. H. Geißlers Nachfolger Fr. Müller in Bonn), Fig. 91. Hier sind die beiden Rohrschenkel konzentrisch ineinander angeordnet, was die Ablesung erleichtert. Es wird eine weiße (Mineralöl) und eine rote (gefärbter Alkohol) Flüssigkeit beigegeben.

Eine zweckmäßige Modifikation des Königschen Differentialmanometers beschreibt Verbeck (Chem.-Ztg. **37**, 1338, 1361; 1913). Sein Differential-Manometer (Fig. 92) ist leichter zu füllen, als dieses

und gibt rasche Anzeigen dadurch, daß zur Färbung einer der beiden, leicht beweglichen, sich nicht mischenden Flüssigkeiten ein lichtbeständiger Farbstoff zur Anwendung kommt (zu beziehen beim Erfinder Dresden-A oder bei Willy Manger, Ingenieur, G. m. b. H., Dresden 16).

Der Gasmesser von Langen, modifiziert von Lux (J. f. Gasb. **33**, 217; 1890 und **34**, 288; 1891), beruht auf dem Prinzip, daß bei kommunizierenden Röhren von ungleichem Querschnitte, bei einer Störung des

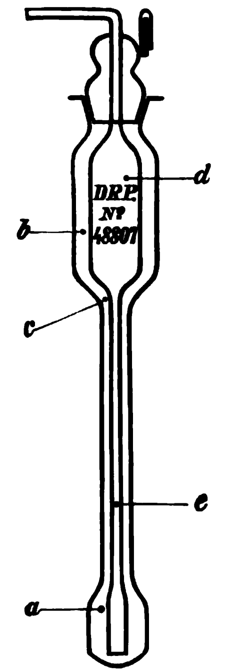


Fig. 91. Differentialmanometer von König.

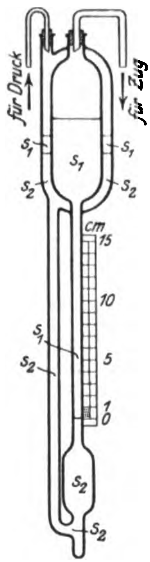


Fig. 92. Differentialmanometer von Verbeck.

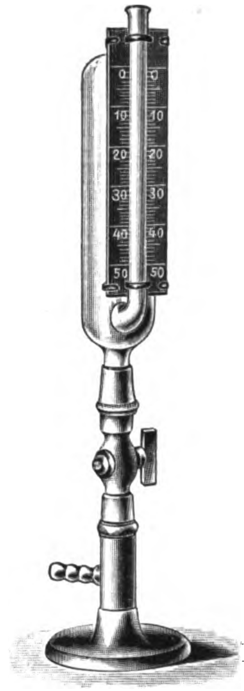


Fig. 93. Gasmesser von Lux.

Gleichgewichtes durch einseitigen Druck, die Fall- bzw. Steighöhen sich umgekehrt verhalten, wie die Querschnitte. Bei großen Unterschieden in den Querschnitten kann man die Änderung in dem weiten Rohre außer Betracht lassen und die Druckhöhe nur in dem engen Rohre messen. Lux in Ludwigshafen liefert 5 Abänderungen für niedere und höhere Drucke und für Zug. Das Instrument (Fig. **93**) ist sehr bequem, aber für ganz feine Druckunterschiede nicht berechnet.

Druckmeßgeräte für Über- und Unterdruck werden auch als registrierende Apparate gebaut. Erwähnung sollen finden die Druckmesser von Schültze-Dosch (bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg), de Bruyn-Düsseldorf, R. Fueß-Berlin-Steglitz und die

Hydro-Apparate der Hydro-Apparate-Bauanstalt (J. von Geldern und Co., Düsseldorf), ferner der Obelzugmesser des

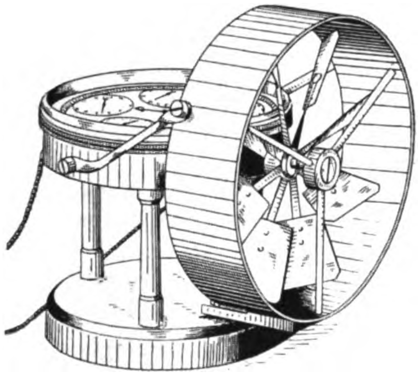


Fig. 94. Anemometer.

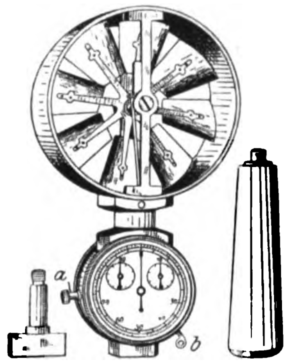


Fig. 95. Robinsonschalenkreuz.

Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer, Berlin N.W. 21.

Zur Messung der Geschwindigkeit von Gasen können Anemometer und Differenz-Druckmesser zur Anwendung kommen. Bei Kenntnis der Gasgeschwindigkeit und des Kanalquerschnitts ergibt sich leicht die Gasmenge.

Anemometer (s. Fig. 94) bestehen meist aus einem Flügelrad mit schiefgestellten Flügelflächen und einem mit der Flügelradachse verbundenem Zählwerk und können mit einem Uhrwerk versehen werden, das gleichzeitig mit dem Zählwerk betätigt wird. Bei Anemometern für große Geschwindigkeit bis 40 m/sek oder für stark staubhaltige Gase eignen sich gut die Robinsonschalenkreuze (Fig. 95, 96) (ebenso wie gewöhnliche Anemometer mit und ohne Uhrwerk zu beziehen bei G. Rosenmüller, Dresden-Neustadt).

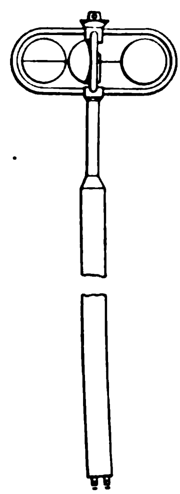


Fig. 96. Robinsonschalenkreuz.

Anemometer, welche genaue Anzeigen liefern sollen, müssen vorher korrigiert werden. Eine Prüfanstalt ist die Bergschule in Bochum. Anemometeranzeigen werden erheblich beeinflußt durch einen Gehalt der zu messenden Gase an Staub oder Wasser. Die Instrumente geben auch wesentlich verschiedene Anzeigen (Unterschiede bis zu 26,5$^0/_0$), je nachdem die ganze zu messende Luftmenge durch das Anemometer-Flügelrad geht, oder das Instrument in sehr weite Rohre gestellt wird. Der Wandeinfluß ist um so größer, je enger das Rohr ist.

Aus dem vom Manometer angezeigten Drucke kann man auch die Geschwindigkeit des Gasstromes berechnen. Nach Péclet (Ser,

Physique industrielle I, 249) ist die Formel für die Geschwindigkeit eines Gasstromes bei schwachen Überdrucken E:

$$V = 396\,\varphi \sqrt{\frac{E}{E+B}\,\frac{1+a\,t}{\delta}},$$

wo E die Wasserdruckhöhe im Manometer B gleich der dem Barometerstand b entsprechenden Wasserhöhe (also 13,59 b), t die Temperatur und δ die Dichte des Gases ist. Der Wert φ ändert sich nach der Form der Ausströmungsöffnung.

Beispielsweise ist für atmosphärische Luft bei 0° und einem Barometerstand von 760 mm (also $B = 10{,}334$ m) die Geschwindigkeit V bei folgenden Werten von E (in Metern):

E	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	m
V	117,61	38,763	12,283	3,895	1,232	0,38952	m

Also bringt $^1/_{100}$ mm Überdruck schon eine Geschwindigkeit von fast 0,4 m per Sekunde hervor.

Für Löcher in dünnen Wänden ist $\varphi = 0{,}65$, für zylindrische Ausströmungsöffnungen $= 0{,}83$, für konvergierende konische Öffnungen je nach dem Winkel 0,83—0,65, für sich erst ein wenig kontrahierende, dann nach außen sich erweiternde, konische Öffnungen bei den folgenden Winkeln a (Fig. 97):

Wert von a	0°	1°	3°	5°	7°	9°	20°	30°	50°
„ „ φ	1,00	1,24	1,70	2,25	2,45	1,95	1,30	1,18	1,05

Das Maximum liegt also bei 7° und ist viermal so groß, wie die Ausströmungsgeschwindigkeit aus einer Öffnung in einer dünnen Wand.

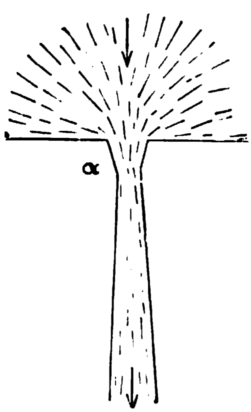


Fig. 97. Gasbewegung in Rohrleitung.

Für den uns am meisten interessierenden Fall, wo wir ein Manometer anwenden, das sich durch ein zylindrisches Verbindungsrohr in das Innere eines Gasstromes mit einer zu dessen Richtung senkrecht stehenden Mündung fortsetzt, können wir $\varphi = 1$ setzen, d. h. die oben in Meter ausgedrückten Geschwindigkeiten direkt annehmen. Immerhin ist zu beachten, daß die Geschwindigkeit an verschiedenen Stellen des Gaskanal-Querschnittes ungleich ist, und wir durch mehrfache Messungen an verschiedenen Rohrquerschnitten (s. S. 230) einen mittleren Wert zu ermitteln suchen müssen, wenn wir die Menge der bewegten Gasmasse durch Multiplikation der Geschwindigkeit des Gases mit dem Querschnitt des Gaskanals ermitteln wollen.

Das dynamische Prinzip der Druckdifferenzmessung wird nach Péclet in der Art ausgeübt, daß man beide Schenkel des Manometers mit dem Gasstrome in Berührung bringt, aber die Mündung

des einen Verbindungsrohres senkrecht zur Zugrichtung, die andere durch eine Umbiegung parallel in derselben Richtung gehen läßt (sog. Pitotrohre). Man mißt also hier nicht den Unterschied des Druckes gegenüber dem der atmosphärischen Luft, sondern denjenigen zwischen dem statischen und dynamischen Drucke innerhalb des Gasstromes selbst, was eine sehr feine Messung ergibt und zur direkten Ermittlung der Geschwindigkeit des Gasstromes dienen kann. Für diesen Zweck hat Fletcher ein Anemometer konstruiert, das von Lunge verbessert und vereinfacht worden ist (Fig. 98)[1]. Vermittels eines Korkes sind zwei Glas- oder Messingröhren *a* und *b* luftdicht in ein entsprechendes Loch des Kanales oder Schornsteines, in welchem man die Geschwindigkeit des Gasstromes messen will, eingeführt, so daß ihre Enden um ein geringes weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Kanales von

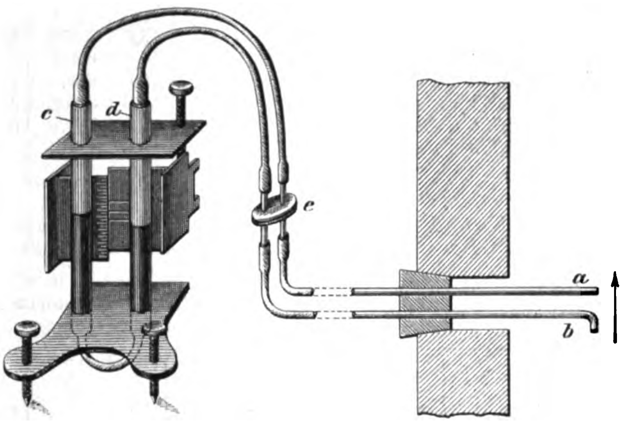


Fig. 98. Anemometer von Fletcher-Lunge.

dessen innerer Wandung ab zu stehen kommen. Das gerade endende Rohr *a* muß möglichst senkrecht zur Zugrichtung stehen; das Rohr *b* muß so stehen, daß der Gasstrom in dessen gekrümmtes Ende gerade hineinbläst. Diese Röhren kommunizieren mittels Kautschukschläuchen mit dem U-Rohr *c d*, welches halb mit Äther gefüllt ist. Der Luftstrom bewirkt in *a* eine Luftverdünnung durch Ansaugen, in *b* eine Verdichtung durch Hineinblasen; folglich steigt der Äther in *c* und sinkt in *d*. Die Niveau-Differenz der Äthersäulen in *c* und *d* wird mittels einer Millimeter-Skala und eines Nonius gemessen. Wenn man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, kommt *a* in Kommunikation mit *d* und *c* mit *b*; jetzt soll eine Niveau-Differenz in entgegengesetzter Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entstehen, was zur Kontrolle der Beobachtung dient.

Die nachstehenden Tabellen (S. 238) dienen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit aus den am Anemometer gemachten Ablesungen.

[1]) Zu haben in der Mechan. Präzisionswerkstätte, Zürich VI, Scheichzer 71.

I. Tabelle zur Reduktion der am Äther-Anemometer beobachteten Niveau-Differenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Die Spalte a enthält die beobachtete Niveau-Differenz in Millimetern, b die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15° (reduziert aus der in Lunges Sodaindustrie I, 495 ff., in englischem Maß gegebenen Tabelle).

a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m
0,1	0,575	1,4	2,040	2,7	2,833	5,0	3,855	10,0	5,452	19,0	7,515
0,2	0,771	1,5	2,111	2,8	2,885	5,2	3,931	10,5	5,586	20,0	7,710
0,3	0,944	1,6	2,181	2,9	2,935	5,4	4,006	11,0	5,718	21	7,900
0,4	1,090	1,7	2,248	3,0	2,986	5,6	4,080	11,5	5,846	22	8,086
0,5	1,205	1,8	2,313	3,2	3,077	5,8	4,152	12,0	5,972	23	8,268
0,6	1,341	1,9	2,376	3,4	3,179	6,0	4,223	12,5	6,095	24	8,446
0,7	1,442	2,0	2,438	3,6	3,271	6,5	4,395	13,0	6,216	25	8,620
0,8	1,560	2,1	2,498	3,8	3,361	7,0	4,561	13,5	6,334	30	9,443
0,9	1,636	2,2	2,557	4,0	3,448	7,5	4,721	14,0	6,450	35	10,199
1,0	1,724	2,3	2,615	4,2	3,569	8,0	4,876	15,0	6,677	40	10,903
1,1	1,808	2,4	2,671	4,4	3,616	8,5	5,026	16,0	6,896	45	11,565
1,2	1,889	2,5	2,726	4,6	3,698	9,0	5,172	17,0	7,108	50	12,190
1,3	1,966	2,6	2,779	4,8	3,777	9,5	5,314	18,0	7,314		

II. Tabelle zur Korrektur der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

In der Spalte a ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b der Tabelle I gefundene Zahl multiplizieren muß, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstromes zu ermitteln.

a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t°C	b	a t° C	b
— 10	1,046	18	0,995	42	0,956	66	0,922	140	0,835	260	0,735
— 5	1,036	20	0,991	44	0,953	68	0,919	150	0,825	270	0,728
0	1,027	22	0,988	46	0,950	70	0,916	160	0,815	280	0,721
2	1,022	24	0,985	48	0,947	75	0,912	170	0,806	290	0,715
4	1,020	26	0,981	50	0,944	80	0,903	180	0,797	300	0,709
6	1,016	28	0,978	52	0,941	85	0,899	190	0,788	320	0,697
8	1,012	30	0,975	54	0,938	90	0,890	200	0,780	340	0,685
10	1,009	32	0,972	56	0,935	95	0,884	210	0,772	360	0,676
12	1,005	34	0,968	58	0,933	100	0,878	220	0,764	400	0,654
14	1,003	36	0,965	60	0,930	110	0,867	230	0,756	450	0,631
15	1,000	38	0,962	62	0,927	120	0,856	240	0,749	500	0,603
16	0,998	40	0,959	64	0,924	130	0,845	250	0,742		

Das Krellsche Pneumometer (Fig. 99, bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg) besteht aus einer kreisrunden Metallscheibe und zwei Druckrohren. Die Stauscheibe enthält zwei voneinander getrennte Kammern, die einerseits an der Peripherie in Verbindung mit den Druckrohren stehen, andererseits in der Mitte zwei Löcher *a* besitzen, wodurch eine Verbindung mit dem zu messenden Gasstrom geschaffen ist. In der der Strömungsrichtung des Gases zugewendeten

Kammer herrscht Überdruck, in der gegenüberliegenden Kammer Unterdruck. Die Drucke sind dem Quadrat der Geschwindigkeit und dem spezifischen Gewicht des strömenden Gases proportional. Stets wird die mit + bezeichnete Seite der Strömungsrichtung zugekehrt. Die Druckrohre werden mit einem Manometer verbunden. Das Verhältnis des Überdruckes auf der positiven Seite, zum Unterdrucke auf der negativen hängt vom Durchmesser der Rohrleitung ab und schwankt von 1,37 bis 1,5.

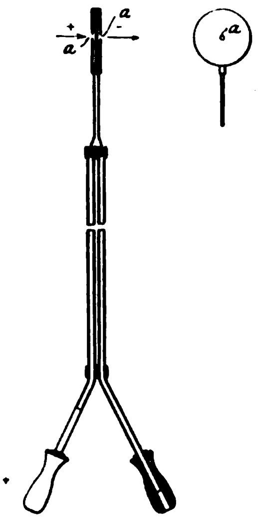


Fig. 99. Pneumometer von Krell.

Frei von den Änderungen dieses Koeffizienten und deshalb vorteilhafter ist das Brabbéesche Staurohr (Fig. 100, bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg und R. Fueß, Berlin-Steglitz), dessen Konstante praktisch gleich eins ist. Es hat den Vorzug bequemer Handlichkeit und läßt sich auch in engen Rohrleitungen verwenden. Das Brabéesche Staurohr besteht aus zwei konzentrischen Rohren, die durch die Spitze *b* miteinander verbunden sind. Die zylindrische Öffnung *a* wird dem Gasstrom entgegengekehrt. Durch mehrere, im äußeren Rohre befindliche Öffnungen *c* ist die durch die konzentrischen Rohre gebildete, ringförmige Kammer in Verbindung mit dem Gase, so daß dessen statischer Druck *ps* sich bis zum Rohre *H* fortpflanzen kann. Durch das innere Rohr und die Öffnung *a* überträgt sich der dynamische + statische

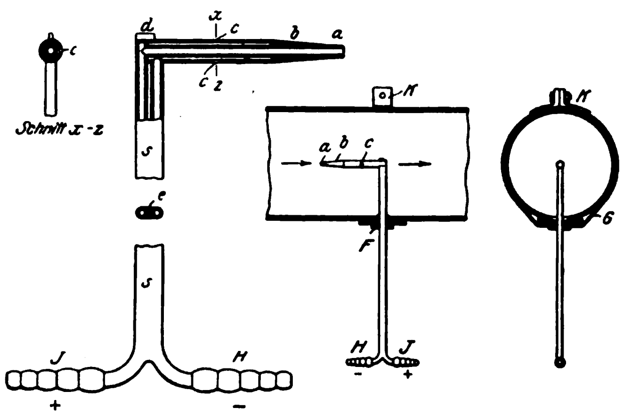


Fig. 100. Brabbéesches Staurohr.

Druck $pd + ps$ nach dem Rohre *J*. Schließt man *H* und *J* an ein Druckmeßgerät an, so erhält man den Wert für den dynamischen Druck, der sich mit der rechnerischen Differenz $pd + ps - ps$ decken muß.

Für die Messung von beliebig großen und unter beliebig großen Drucken stehende Gasmengen ist der Gasmesser von Thomas (Journ. Gasbel. 54, 934, 952; 1911 und 55, 121; 1912), zu beziehen von Julius Pintsch, Berlin, mit bestem Erfolge angewendet worden.

Die Ermittlung der Zugverhältnisse ist für die Führung des Kesselbetriebes von größter Bedeutung. Durch Kenntnis des Unterdruckes über dem Rost und der Unterdruckdifferenz zwischen Feuerraum und Kesselende läßt sich die zur Verbrennung erforderliche, günstigste Luftmenge einführen. Derartige kombinierte Zugmessungen, wie sie z. B. mit dem registrierenden Verbundmesser von G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg, ausgeführt werden können, erlauben eine Feuerungskontrolle ohne Vornahme von Gasanalysen (s. später).

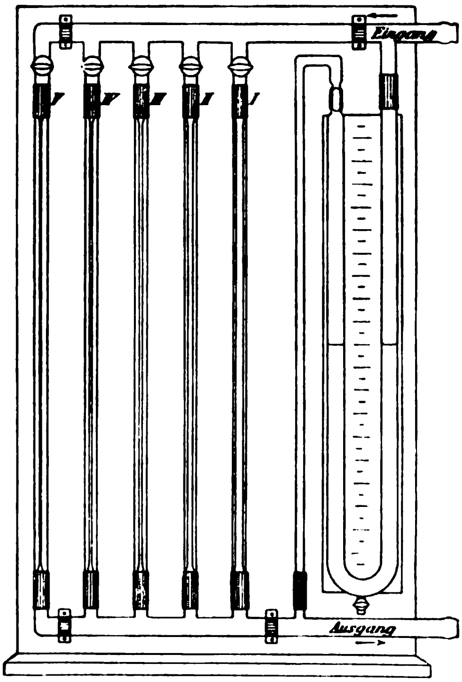


Fig. 101. Capomesser von Ubbelohde und Hofsäß.

Über andere Zugmesser vgl. Chem. App. 5, 27; 1918.

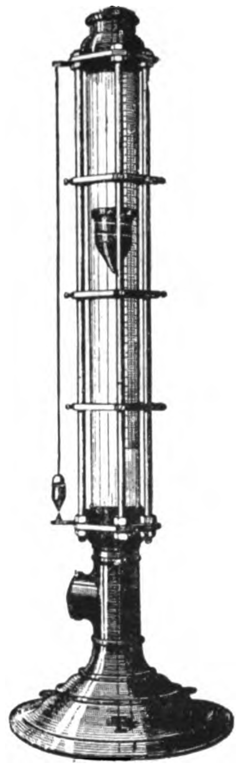
Die Ermittlung von Gasvolumina durch Geschwindigkeitsmessungen ist, wie S. 235 ausgeführt, bei Kenntnis des Rohrquerschnittes leicht durchführbar. Eine einfache Vorrichtung zur Messung von Gasmengen erfolgt durch den Capomesser von Ubbelohde und Hofsäß (Journ. f. Gasbel. 55, 557, 849, 850; 1912; Zeitschr. f. Elektr. 19, 32; 1913) (Fig. 101), bei C. Desaga, Heidelberg).

Der Apparat besteht aus einer Kombination von fünf Capillaren verschiedener Weite, die mittels Hähnen einzeln für sich in den Gasstrom eingeschaltet werden können. Der Hahn muß hierbei stets ganz geöffnet sein, darf also nicht zum Drosseln des Gasstroms benutzt werden. Ein Manometer zeigt das Druckgefälle zwischen den Enden der jeweils angewandten Capillare an. Man schaltet bei Messungen diejenige Capillare ein, bei der für den betreffenden Konsum das Manometer den deutlichsten Ausschlag gibt, wodurch die Genauigkeit der Gasmessung für kleine Konsume ebenso groß ist, wie für große Konsume. Die Apparate müssen empirisch geeicht werden. Sie werden für Gasmengen von 0,12 l pro Stunde bis zu etwa 2000 l pro Stunde gebaut. Der Meßbereich kann indes durch Verwendung anderer Capillaren erweitert werden. Die

Instrumente sind für Luft geeicht, lassen sich aber bei Kenntnis der Zähigkeit auch für alle anderen Gase anwenden. Zur Bestimmung der relativen Zähigkeit dient ein dem Bunsen-Schillingschen ähnlich gebauter Apparat. Für Messung bei verschiedenen Temperaturen sind Umrechnungsfaktoren zur Ermittlung der auf 15° bezogenen Gasmengen anzuwenden. Der Apparat besitzt den Vorzug der Billigkeit, ist aber nur dort anwendbar, wo der Druckverlust in den Capillaren, der bei der Messung größerer Gasvolumina beträchtlich ist, keinerlei Schwierigkeit nach sich zieht, wie dies z. B. der Fall ist bei unter geringem Drucke stehenden Gasen, z. B. Leuchtgas.

Nachteile, die dem Capomesser von Ubbelohde und Hofsäß anhaften, vermeidet der Strömungsmesser von Riesenfeld (Chem. Ztg. 42, 510; 1918). Das Instrument ist mit einer einzigen, kurzen Meßcapillare ausgestattet und erlaubt die Messung mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 1 % (bei Anwendung von Thermostaten bis 0,01 %) durchzuführen. Das Instrument ist für maximale Strömungsgeschwindigkeit von 300 l pro Stunde gebaut. Die Eichung erfolgt ebenfalls empirisch durch Vergleich mit einer Gasuhr.

Andere Gasmesser, welche erlauben in jedem Augenblicke die pro Zeiteinheit, z. B. pro Stunde, ausströmende Menge eines Gases zu messen, sind der Rotamesser und das Citometer Dr. Rabe.


Fig. 102. Rotamesser.

Der Rotamesser (Fig. 102) (zu beziehen von den Rotawerken, G. m. b. H., Aachen) (Chem. Ztg. 34, 725; 1910, Journ. f. Gasbeleucht. 55, 849; 1912) besteht im wesentlichen aus einem sich nach oben erweiternden Rohre, das mit einer Stundenliterskala versehen ist und einen Schwimmer oder Schwebekörper eigenartiger Konstruktion enthält, durch dessen Höhestand im Rohre ein dasselbe durchstreichendes Gas sofort der Menge nach pro Stunde bestimmt ist. Ein von unten in den Rotamesser einströmendes Gas hebt nämlich den Schwimmer auf eine bestimmte, an der Skala ablesbare Höhe und versetzt ihn gleichzeitig in schnelle Rotation um seine Vertikalachse, so daß er völlig reibungslos im Rohre schwebt und ein durchaus sicheres Messen ermöglicht wird. Der Messer wird für jeden Druck und für alle Gase geliefert, wie z. B. Leuchtgas, O, N, H, CO_2, HCl, SO_2, Cl.

Da geeichte Rotamesser relativ teuer sind, bringen die Rotawerke, G. m. b. H., ungeeichte Rotamesser, sog. „Rotaregler" in den Handel, die statt der Literskala eine Millimetereinteilung besitzen. Sie werden dort angewendet, wo es nicht auf Messung absoluter Mengen ankommt, sondern auf Konstanthaltung oder Überwachung des Druckes und der Strömungsgeschwindigkeit eines Gases. Die Apparate, die sowohl für

kleine, als auch für große (dann mit Nebenschlußschaltung) Gasvolumina gebaut werden, arbeiten so lange sehr zuverlässig, als das Gewicht des reibungslos rotierenden Schwimmers nicht durch Staub- oder Flüssigkeitsablagerung eine Änderung erfährt.

Auf ähnlichem Prinzipe aufgebaut ist das Citometer Dr. Rabe (bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg) und der Durchflußmesser von Grefe (Lüdenscheid in Westf.). Beide Apparate sind nicht nur für Messung von Gasmengen, sondern auch zum Messen von Flüssigkeitsmengen anwendbar.

Der Durchflußmesser von Grefe wird aus Blei, Gußeisen, Glas, Aluminium, Steinzeug u. dgl. hergestellt, so daß auch sonst schwerer meßbare Flüssigkeiten wie Schwefelsäure, Schwefligsäurelösungen, Salpetersäure u. dgl. gemessen werden können. Die Apparate werden auch als registrierende bzw. mit elektrischer Fernanzeige versehene geliefert.

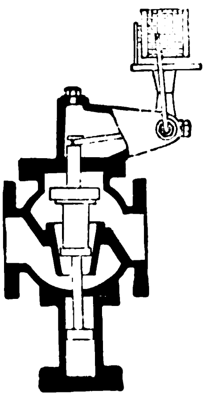


Fig. 103. Claassen-Dampfmesser.

Auf der Messung von Druckdifferenzen aufgebaut sind die in der Industrie vielfach angewandten Dampfmesser. In Chem. App. 5, 114; 1918 ist der Dampfmesser von Eckardt und jener der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co., beschrieben. Der Claassen-Dampfmesser (vgl. Zeitschr. Deutsch. Ingen. **1918**, 521) (Bezugsquelle: Feodor Stabe, Berlin S.O. 26) und der Eca-Dampfmesser (Bezugsquelle: Ernst Claassen und Co., Berlin-Lichterfelde-Ost) (vgl. Chem. Ztg. **44**, 1918; 1920) beruhen auf dem Schwimmer-Prinzip; eine Meßscheibe bewegt sich senkrecht frei in einem Konus. Die Auf- und Niederbewegung des Kegels wird durch einen Schreibstift auf eine Schreibtrommel übertragen (Fig. 103). Der Dampf tritt unterhalb des Kegels in das Gehäuse ein, hebt den Kegel und tritt oberhalb desselben aus. Der durch den Kegel freigewordene Querschnitt ist ein Maßstab für die durch den Dampfmesser hindurchgegangene Dampfmenge. Je höher der Kegel gehoben wird, desto größer ist der freie Querschnitt, desto größer ist auch die durch den Meßapparat hindurchgegangene Dampfmenge. Durch Eichen des Meßapparates wird eine genaue Proportionalität zwischen Kegelhub und Dampfmenge hergestellt, so daß man durch Planimetrieren des aufgezeichneten Diagrammes die durch den Meßapparat hindurchgegangene Dampfmenge genau feststellen kann. Die garantierte Genauigkeit beträgt auch bei ganz geringer und stoßweiser Dampfentnahme 3%, für Wassermessung 2%. Der Eca-Dampfmesser erlaubt auch Dampfmessungen bei stoßweiser Dampfentnahme. Die Apparate werden auch als Gas- und Wassermesser gebaut. In gleicher Weise für beide Zwecke ausgezeichnet verwendbar ist das Venturi-Rohr. Über Bauart Siemens und Halske vgl. man Chem. App. 5, 115, 129 und 156; 1918. Daselbst auch Angaben über die vorteilhaft bewährte Flüssigkeitswage von Steinmüller, ferner jene von Eckardt und von Schilde.

VII. Wärmemessung[1]).

Die Temperaturangaben für technische Zwecke werden auf dem Kontinent von Europa wohl nur mehr in Graden Celsius gemacht, während die Techniker in England und den Vereinigten Staaten sich noch allgemein des Thermometers von Fahrenheit bedienen. Zur Umrechnung der Thermometergrade nach Celsius (C), Réaumur (R) und Fahrenheit (F) dienen folgende Gleichungen:

$$x^0\,C = \frac{4}{5}\,y^0\,R; \qquad x^0\,R = \frac{5}{4}\,y^0\,C;$$

$$x^0\,C = \left(\frac{9}{5}\,y + 32\right)^0 F; \qquad x^0\,R = \left(\frac{9}{4}\,y + 32\right)^0 F;$$

$$x^0\,F = (y - 32)\cdot\frac{5}{9}{}^0\,C; \qquad x^0\,F = (y - 32)\,\frac{4}{9}{}^0\,R.$$

Als Fixpunkte für thermometrische Messungen können die Schmelzpunkte resp. Siedepunkte folgender Stoffe dienen (s. a. Scheel, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 347; 1919):

Schmelzpunkte		Siedepunkte (bei 760 mm Druck)	
Quecksilber	$-38{,}89^0$	Wasserstoff	$-252{,}6^0$
Zinn	$+231{,}84^0$	Stickstoff	$-195{,}6^0$
Cadmium	$320{,}9^0$	Sauerstoff	$-182{,}9^0$
Zink	$419{,}4^0$	Kohlendioxyd	$-78{,}2^0$
Antimon	630^0	Alkohol	$+78{,}25^0$
Aluminium	$658{,}7^0$	Anilin	$184{,}1^0$
Silber (in O-freier Atm.)	$960{,}5^0$	Naphthalin	$218{,}0^0$
Gold	1063^0	Benzophenon	$305{,}9^0$
Kupfer	1083^0	Quecksilber	$356{,}7^0$
Palladium	1557^0	Schwefel	$444{,}55^0$
Platin	1764^0		

Wir können für unsere Darstellung die Wärmemessung einteilen in Thermometrie und Pyrometrie. Die erstere umfaßt Temperaturen, die noch mit dem einfachen Quecksilberthermometer gemessen werden können, die letztere die darüber liegenden. In neuester Zeit wird der Technik auch die Aufgabe gestellt, so niedrige Temperaturen zu messen, daß Quecksilber- oder Weingeistthermometer dafür ausgeschlossen sind.

In nachstehender Tabelle sind die besonders in der Metalltechnik auftretenden Höchsttemperaturen und die zu wählenden Temperatur-Meßbereiche nach Siemens und Halske zusammengestellt.

---

[1]) Zusammenfassende Darstellungen über Wärmemessung finden sich in: „Die Messung hoher Temperaturen" von Burgess und Le Chatelier. Deutsche Übersetzung von Leithäuser bei Julius Springer 1913; Hoffmann in Stähler, Handb. d. Arbeitsmethoden d. anorgan. Chemie Bd. II; Day und Sosman, High Temperature Gas Thermometry (Washington, Carnegie Institute).

Art des Betriebes	Arbeitsvorgang	Vorkommende Höchst-temperatur °C	Zu wählender Temperatur-Meßbereich °C
Dampfkessel-anlagen	Dampf	400	500
	Rauchgase	800	900
	Feuerungen	1500	1600
Hochofenbetriebe	Gichtgas	200—400 (ausnahmsweise bis 800)	900
	Cowperabgase	800	900
	Heißwind	600—1000	1100
Gießereien	Trockenöfen		
	für gewöhnliche Formen	200—500	500
	für Stahlgußformen	900	1100
	Gießtemperatur		
	je nach Material	300—1400	1600
Tempereien	— —	1000	1100
Härtereien	Anlaßöfen	500	500
	Glühöfen	500—800	900
	Härteöfen:		
	Einsatzhärteöfen	1100	1100
	Muffel- und Plattenöfen	800—1100	1100
	Härtebäder:		
	Blei- und Chlorkalium	600—900	900
	Chlorbarium	1350	1600
Sonstige Eisen- und Stahl-verarbeitung	Verzinnungsanlagen	350	500
	Verzinkungsanlagen	700	900
	Stahlvergütung	780—850	900

I. Thermometer.

Für thermometrische Zwecke bedient man sich in der Technik so gut wie ausschließlich der Quecksilberthermometer, seltener der nur für Temperaturen bis ca. 50° brauchbaren und dabei nicht genauen Weingeistthermometer. Mit gewöhnlichen Quecksilberthermometern kann man höchstens bis 300° arbeiten, zuverlässig nur bis 280°, da in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers (360°) die ohnehin unvermeidliche Veränderung des Glasgefäßes zu stark wird. Doch kann man vermittels Füllung des oberen Raumes mit Stickstoff oder seltener Kohlendioxyd unter Druck, und durch Auswahl passender Glassorten (Jenaer Borosilicatglas Nr. 59), Quecksilberthermometer herstellen, die man sogar bis 550° brauchen kann, und die trotz ihres hohen Preises und ihrer Zerbrechlichkeit in Fabriken vielfach in Gebrauch sind. Ihr bestes Anwendungsgebiet liegt zwischen 300 und 500°. Siebert (Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 158; 1904) und Kühn (Chem. Ztg. 34, 339; 1910) beschreiben Quecksilberquarzthermometer, die mit auf 60 Atmosphären komprimiertem Stickstoff gefüllt, bis 750° brauchbar sind.

Außer dem großen Meßbereich besitzen diese Quarzglasquecksilberthermometer den Vorteil vor den gewöhnlichen Quecksilber- und Metallthermometern, daß Überhitzung keinerlei Schaden verursacht. Als Nachteil steht die große Bruchgefahr bei längerer Benützung entgegen.

Die Herstellung der Thermometer wird hier nicht beschrieben, da die Instrumente von den Chemikern doch immer käuflich bezogen werden. Auch ihre Prüfung nach physikalischen Methoden wird in technischen Laboratorien kaum vorgenommen; man kann sich damit begnügen, ein oder mehrere in der physikalischen Reichsanstalt oder von Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW., geprüfte Thermometer anzuschaffen und die für den praktischen Gebrauch bestimmten Instrumente damit zu vergleichen. Bei Thermometern, die längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren, ist dies allerdings sehr nötig. Auch auf Korrekturen für den nicht erwärmten Teil der Skala läßt man sich in Fabriken meist nicht ein. Die zur Ablesung hinzuzufügende Korrektur ist gegeben durch: $n \times a\ (t - t_0)$. n beträgt für gewöhnliches und Jenaer Thermometerglas Nr. 16: 0,000157, für Jenaer Thermometerglas Nr. 59: 0,000163, für Quarzglas : 0,000179. a ist die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens, t_0 die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens, die durch Messung mit Hilfe eines kleinen Hilfsthermometers in der Hälfte des herausragenden Fadens ermittelt wird. Die Firma Siebert und Kühn, Kassel, bringt Thermometer mit Korrekturteilung für verschiedene Eintauchtiefe in den Handel (Kühn, Chem. Ztg. 35, 373; 1911). Scheel (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 349; 1919) empfiehlt zur genauen Bestimmung des Einflusses des herausragenden Fadens das Fadenthermometer von Mahlke.

Kühn (Chem. Ztg. 27, 54; 1903) und Bronn (ebenda 28, 39; 1904) machen darauf aufmerksam, daß für Fabrikgebrauch bestimmte, bis 550° gehende Thermometer, die häufig mehrere Meter lang sind, für eine bestimmte Eintauchtiefe justiert und nur für diese gebraucht werden sollten. Sie können nach längerem Gebrauche bis 30° zu hoch oder um 50—200° zu tief zeigen — ersteres, wenn sie nicht nach der Anfertigung genügend künstlich „gealtert" waren, das Quecksilbergefäß sich also zusammengezogen hat, letzteres, wenn sich das Glas aufgeblasen hat. Dies kann bei unrichtiger Eintauchtiefe durch Überhitzung des Glases geschehen, die man nicht bemerkt, weil eben eine ganz falsche Temperatur angezeigt wird. Bei Temperaturen über 500° sollte stets Jenaer Verbrennungsröhren-Glas und eine bestimmte Eintauchtiefe vorgeschrieben werden. Will man Thermometer auf andere Eintauchtiefen verwenden, so muß man eine entsprechende Fadenkorrektur anbringen.

Für technische Zwecke muß man häufig besondere Formen von Thermometern herstellen lassen, namentlich solche, bei denen das Gefäß von dem die Skala tragenden Teile ziemlich weit entfernt ist; auch gebogene Röhren, Winkelthermometer u. dgl. müssen häufig angewendet werden. Das Gefäß und die Röhre müssen öfters durch Umhüllung gegen mechanische Beschädigungen oder Springen durch plötzliche Erhitzung geschützt werden. Wenn dies durch ein durchbrochenes Metallrohr u. dgl. geschehen kann, so wird das Thermometer in Flüssigkeiten immer

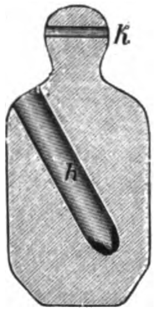


Fig. 104. Hilfskörper nach Weinhold.

noch die Temperatur annähernd richtig angeben; wenn man aber ein nicht durchbrochenes Schutzrohr anwenden muß, so wird die angezeigte Temperatur immer zu niedrig sein, selbst wenn man, wie dies immer geschehen sollte, den leeren Raum des Schutzrohres mit Quecksilber, Kupferspänen oder, weniger gut, mit Mineralöl u. dgl. anfüllt. Umwicklung des in den erwärmten Raum hineinragenden Teiles mit Asbestschnur gewährt einigen mechanischen Schutz, macht aber das Thermometer viel weniger empfindlich.

Weinhold macht die sehr zweckmäßige Empfehlung, in zweifelhaften Fällen sich durch Einführung eines Stückchens Blei an den Ort, wo das Thermometergefäß zu stehen kommen soll, davon zu überzeugen, daß die Temperatur nicht zu hoch für ein Quecksilberthermometer ist, d. h. unter dem bei 323° liegenden Schmelzpunkt des Bleies. Das eingeführte Stück Blei darf auch nach längerer Zeit noch keine Erweichung an den Rändern zeigen.

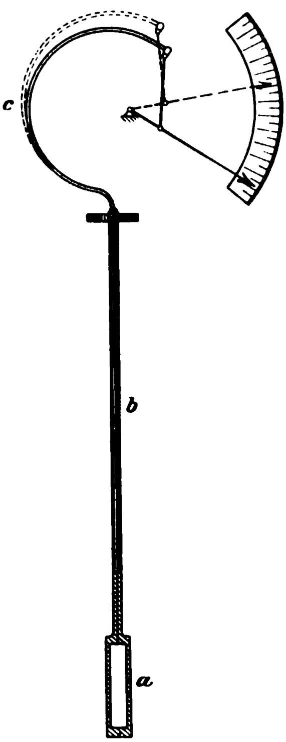


Fig. 105. Quecksilberfederthermometer.

Weinhold empfiehlt ferner in Fällen, wo man nicht jeden Augenblick eine Ablesung vornehmen oder kleine, rasch verlaufende Schwankungen beobachten muß, die Anwendung eines Hilfskörpers, Fig. 104, aus Gußeisen oder Kupfer mit schräg eingebohrter Höhlung *h* und durchbohrtem Kopf *k*, den man an einem, durch den Knopf gesteckten Draht durch eine passende Öffnung in den betreffenden Zugkanal u. dgl. einführt, nachdem man die Höhlung *h* zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat. Man läßt ihn 10—15 Minuten an dem betreffenden Orte, zieht ihn rasch heraus und senkt sofort ein vorher nahe auf die richtige Temperatur angewärmtes Thermometer in die Höhlung *h*. Die Ablesung geschieht, sobald das Thermometer auf seinen höchsten Punkt gestiegen ist und wieder zu fallen beginnt.

Über Quecksilberthermometer mit selbsttätiger Registrierung auf photographischem Wege berichtet Dosch (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 450; 1907), als Fernthermometer ausgebildete Quecksilberthermometer der Firma G. A. Schultze-Charlottenburg, sind ebenda S. 169 beschrieben. Diese Firma liefert auch Quecksilber-Registrierthermometer.

Quecksilberthermometer aus anderen Materialien als Glas sind für technische Zwecke konstruiert worden. Hierher gehören besonders die in den verschiedensten Ausführungsformen gebauten stählernen Quecksilber-Feder-Thermometer von Schäffer und Budenberg, ähnliche Konstruktionen sind von J. C. Eckardt, Stuttgart-Cannstatt (s. Chem. App. 5, 137; 1918) und von Steinle und Hartung, Quedlinburg, ausgeführt worden. Das Prinzip der Instrumente beruht darin, daß das in einem Behälter *a* (Fig. 105) befindliche Quecksilber bei der Erwärmung sich ausdehnt, durch die entstandene Volumausdehnung wird eine Druckerhöhung hervorgerufen, welche eine ähnlich den Bourdonfedern konstruierte Metallfeder *c*, wie sie bei Manometern in Gebrauch sind, durchbiegt. Diese Durchbiegung wird auf ein Zeigerwerk übertragen. Diese Thermometer müssen von Zeit zu Zeit durch einen Druckregler justiert werden, ihr Meßbereich geht von — 25° bis + 550° C. Durch Anwendung einer biegsamen Leitung aus Stahlcapillarrohren können diese Instrumente für Fernablesung (bis 50 m), durch Montierung einer entsprechenden Schreibvorrichtung als selbstregistrierende Instrumente gebaut werden.

II. Pyrometer.

Für die Pyrometrie sind hauptsächlich folgende Verfahren in praktischem Gebrauche:

A. Bis höchstens 750° kann man nach S. 244 noch Quecksilberthermometer verwenden, welche besonders lang oder als Quarzglasthermometer unter Druck mit Stickstoff gefüllt sind.

Analog sind die statt des Quecksilbers mit einer leichtflüssigen Legierung von Kalium und Natrium gefüllten Thermometer, die aber recht teuer und dabei sehr zerbrechlich sind.

B. Die Ausdehnung fester Körper wird namentlich in Form von Metall-Pyrometern benutzt. Eines der am meisten, namentlich in England, verwendeten und bis 900° brauchbaren ist dasjenige von Gauntlett und Desbordes (von Schäffer und Budenberg, Magdeburg, zu beziehen), bei dem der Unterschied in der Ausdehnung eines schmiedeeisernen und eines kupfernen Rohres beobachtet wird. Auf gleichem Prinzip beruhen transportable Thermographen mit Bimetallfeder der Firma G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg, die als registrierende Apparate mit einem Meßbereich von — 55° bis + 120° gebaut werden. Häufig benutzt man eine Kombination von Graphit (der als nicht durch Wärme ausdehnbar angesehen wird) und Metall, wie bei dem in Deutschland früher am meisten verbreiteten Graphitpyrometer von Steinle und Hartung, das bis 1200° graduiert ist. Schäffer und Budenberg, ebenso Zabel und Co., Magdeburg, sowie J. C. Eckardt, Stuttgart-Cannstadt, liefern ebenfalls Graphitpyrometer, die auch als registrierende Instrumente gebaut werden. Diese sind von 500 bis 1000° C zu gebrauchen, bis 700° können sie stationär, darüber hinaus dürfen sie nur kurze Zeit gebraucht werden, da sie sich sonst zu schnell oxydieren. Starke Stöße sowie fortgesetztes Erhitzen und Ab-

kühlen führen zu Verschiebung der Zeigerstellung. Graphitpyrometer sind von Zeit zu Zeit durch Eichung mit kochendem Wasser zu kontrollieren.

Da die Längenausdehnung der Metalle sich bei öfterer und längerer Erhitzung ändert, so ist kein einziges der auf diesem Prinzip beruhenden Pyrometer zuverlässig, und sie müssen jedenfalls öfters mit einem Normalinstrument verglichen werden.

C. Die Ausdehnung von Dämpfen und der dadurch entstehende Druck wird benutzt in dem Thalpotasimeter von Schäffer und Budenberg, einem engen, unten geschlossenen, oben S-förmig gebogenen Rohre, dessen kurzer Schenkel völlig, der lange zu $^2/_3$ mit einer entsprechenden Flüssigkeit gefüllt ist, deren Dampfdruck am Manometer gemessen wird und dadurch die Temperatur anzeigt. Es ist darauf zu achten, daß das Tauchrohr stets vollständig der zu messenden Temperatur ausgesetzt ist. Für Temperaturen von — 65 bis + 12,5° dient als Füllung flüssige Kohlensäure, für — 10 bis + 100° Schwefligsäureanhydrid, für + 35 bis 180° wasserfreier Äther, für 100—226° destilliertes Wasser, für 216—360° hochsiedende Petroleumöle, für 357 bis 750° Quecksilber.

D. Luftpyrometer, d. h. solche, bei denen der durch Ausdehnung der Luft entstehende Druck gemessen wird, gibt es in großer Zahl. Sie finden für technische Temperaturmessungen keine Anwendung, so daß von ihrer Beschreibung abgesehen werden kann.

E. Temperaturbestimmungen durch Beobachtung des Schmelzens von Metallegierungen wurden zuerst von Prinsep 1828 gemacht und von vielen andern wiederholt. Auch sind spezielle dafür geeignete Apparate konstruiert worden. Für höhere Temperaturen benutzt man, außer reinem Silber und Gold, Legierungen dieser beiden Metalle miteinander und mit Platin in verschiedenen Verhältnissen. Es wird hier von genaueren Angaben darüber abgesehen, da der Techniker sich die für diese (oft sehr bequeme) Methode dienenden Legierungen nie selbst darstellen, sondern sie von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. beziehen wird.

F. Die Veränderung von Tonkörpern durch Schwinden wird in dem ältesten Pyrometer, demjenigen von Wedgwood, benutzt, welches aber völlig unbrauchbar selbst für ganz rohe Messungen ist.

Ganz anders steht es mit den von Seger 1886 (Fischers Jahresb. 1886, 545; 1887, 30) eingeführten Normalkegeln, kleinen Tetraedern aus ganz bestimmten Silicatmischungen, deren Schmelzen zur Temperaturmessung benutzt wird. Diese Methode ist von Cramer und Hecht (ebenda 1892, 640; 1895, 747; Fischers Brennstoffe S. 604) noch erweitert worden und gehört heute zu den in der Technik (in erster Linie in der Keramik, aber auch sonst) am allermeisten angewendeten. Man kann diese Normalkegel von der Staatlichen Porzellanmanufaktur in Berlin oder dem Laboratorium für Tonindustrie, Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer, G. m. b. H., Berlin NW 21, beziehen. (Über die physikalische Chemie der Segerkegel vgl. Sosman, Chem. Zentralbl. 1914, II, 1858.)

Segerkegel sind keramische Schmelzkörper in Form von abgestumpften dreiseitigen Pyramiden (Tetraedern), welch letztere in der Praxis kurz Kegel genannt werden. Sie bilden eine im ganzen aus 59 Nummern bestehende Reihe systematisch aufgebauter, an Schwerschmelzbarkeit stetig zunehmender Silicatgemenge, die für die niedrigen Nummern eine glasurartige, für die höheren eine tonartige Zusammensetzung besitzen, und umfassen die Temperatur von etwa 600—2000°. Die Segerkegel erweichen mit dem Fortschreiten der Hitze allmählich mehr und mehr und neigen schließlich ihre Spitze. Sie gelten als geschmolzen, wenn die sich umbiegende Spitze die Unterlage leicht berührt (vgl. Segerkegel Nr. 8 in Fig. 106). Dieser Zeitpunkt ist stets mit Genauigkeit zu erkennen.

Die zum Brennen von Tonwaren und verwandten Erzeugnissen in Betriebsöfen gebräuchlichen Segerkegel 022 bis 20 sind etwa 6 cm hoch, die zur Bestimmung der Feuerfestigkeit verwendeten Segerkegel 26 bis 42 sind etwa 2,5 cm hoch. Auf besonderen Wunsch werden jedoch auch die erstgenannten Segerkegel 2,5 cm hoch (z. B. für Versuchsöfen, Öfen für die Zahntechnik usw.), und die kleinen Segerkegel 6 cm hoch geliefert. Die Segerkegel werden ausschließlich in der Staatlichen Porzellan-Manufaktur zu Berlin hergestellt und tragen die gesetzlich geschützte Marke (Zepter).

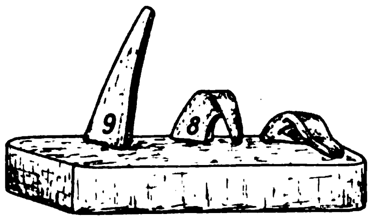


Fig. 106. Segerkegel.

Die Fig. 106 zeigt drei Segerkegel, welche zur Überwachung des Garbrandes gedient haben. Der erreichte Brenngrad entspricht dem Schmelzpunkt von Segerkegel 8, dessen niedergegangene Spitze eben die Unterlage berührt; Segerkegel 7 ist schon zu stark geschmolzen, Segerkegel 9 aber noch nicht geschmolzen.

Da die Segerkegel Silicatgemische sind, so besitzen sie ebensowenig, wie die Silicate selbst, einen in allen Fällen und unter den verschiedenen Erhitzungsbedingungen bestimmten, stets gleichbleibenden (absoluten) Schmelzpunkt. Es ist daher nicht möglich, für die Segerkegel Schmelzpunkte nach Celsiusgraden allgemein anzugeben. Zur genauen Messung von Temperaturen nach Celsiusgraden eignen sie sich daher im allgemeinen nicht, sondern nur in den Fällen, wenn die Schmelzpunkte der einzelnen Segerkegel für bestimmte, genau wieder zu erhaltende Erhitzungsbedingungen bekannt sind, also z. B. in elektrischen Versuchsöfen mit regelbarer Erhitzungsgeschwindigkeit. Eine genaue Bestimmung der Temperatur auf einzelne Grade ist natürlich auch hierbei nicht ausführbar. In allen anderen Fällen kann die Angabe der Schmelztemperatur der Segerkegel in Celsiusgraden nur ganz annähernd stattfinden. Wollte man aber aus der Abhängigkeit der Schmelzpunkte von den Erhitzungsbedingungen auf eine Unsicherheit bei der Verwendung von Segerkegeln oder gar auf deren Unbrauchbarkeit schließen, so wäre dies eine völlige

Verkennung des eigentlichen Zweckes und des darauf gegründeten praktischen Wertes der Segerkegel.

Unter diesen Voraussetzungen enthält die folgende Aufstellung die Nummern der Segerkegel und die annähernden Mittelwerte ihrer Schmelzpunkte in Celsiusgraden, die bei neueren Messungen in Versuchsöfen gefunden wurden (s. a. Simonis, Sprechsaalkalender **1911**, **106** und Ruff und Goecke, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 1461; 1911).

		Rote Segerkegel[3])		
022[1]) — 600°	010a — 900°	010 — 900°	7 — 1230°	28 — 1630°
021 — 650	09a — 920	09 — 930	8 — 1250	29 — 1650
020 — 670	08a — 940	08 — 970	9 — 1280	30 — 1670
019 — 690	07a — 960	07 — 1000	10 — 1300	31 — 1690
018 — 710	06a — 980	06 — 1020	11 — 1320	32 — 1710
017 — 730	05a — 1000	05 — 1040	12 — 1350	33 — 1730
016 — 750	04a — 1020	04 — 1060	13 — 1380	34 — 1750
015a[2]) — 790	03a — 1040	03 — 1080	14 — 1410	35 — 1770
014a — 815	02a — 1060	02 — 1100	15 — 1435	36 — 1790
013a — 835	01a — 1080	01 — 1120	16 — 1460	37 — 1825
012a — 855	1a — 1100	1 — 1140	17 — 1480	38 — 1850
011a — 880	2a — 1120	2 — 1155	18 — 1500	39 — 1880
	3a — 1140	3 — 1170	19 — 1520	40 — 1920
	4a — 1160		20[4]) — 1530	41 — 1960
	5a — 1180		26 — 1580	42 — 2000
	6a — 1200		27 — 1610	

Als Angabe für den erreichten Brenngrad genügt vollständig die Nummer des geschmolzenen Segerkegels. Wenn beispielsweise mitgeteilt wird, in einem Ofen schmilzt Segerkegel 12, so ist dies eine ganz bestimmte Angabe über die erreichte Hitze, wenn auch eine andere Ausdrucksweise als die gewohnte nach Celsiusgraden. Daher pflegt man denn auch in der Tonindustrie und den verwandten Industrien heute fast allgemein beispielsweise zu sagen: der Ziegel ist bei Segerkegel 010 a gebrannt, der Schamottestein bei Segerkegel 10, das Porzellan bei Segerkegel 14, der Schmelzpunkt eines feuerfesten Tones oder Erzeugnisses entspricht dem von Segerkegel 30 usw.

Segerkegel 26 entspricht dem Schmelzpunkt derjenigen Tone, welche in der Tonindustrie als die niedrigst schmelzenden feuerfesten Tone angesehen werden. Zur Bestimmung der Feuerfestigkeit der Tone und anderer feuerfester Rohstoffe sowie der daraus hergestellten Erzeugnisse dienen die Segerkegel 26—42.

Das Beobachten der Segerkegel muß in Betriebsöfen immer an wenigstens zwei Stellen erfolgen: einerseits in der Nähe der Feuereinströmungen, im heißesten Teile des Ofens, andererseits nahe am Abzuge, wo das Brenngut das schwächste Feuer erhält. Der stehengebliebene Segerkegel stellt die obere Grenze der Hitze dar, über welche ohne

[1]) Sprich: Null zweiundzwanzig usw.

[2]) Sprich: Null fünfzehn a usw.

[3]) Diese (älteren) Segerkegel (ohne a) sind von Dr. M. Simonis (Tonindustrie-Zeitung **1908**, 1764) durch die links daneben stehenden, zur Vermeidung von Verwechslungen mit a bezeichneten, ersetzt.

[4]) Die Segerkegel 21 bis 25 werden nicht mehr hergestellt, weil ihre Schmelzpunkte zu nahe aneinander liegen.

Benachteiligung des Brenngutes nicht hinausgegangen werden darf; der maßgebende geschmolzene Segerkegel zeigt die untere Grenze für die Hitze an, welche unbedingt erreicht werden muß. Je nach der Bauart der Öfen und Flammenführung in denselben werden diese Stellen

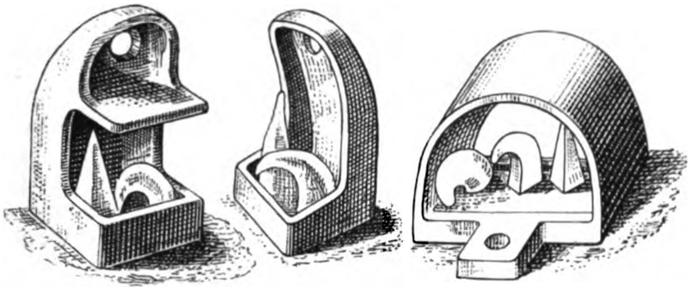


Fig. 107. Hängeschalen und Haubenlerche für Segerkegel.

bei stehenden Öfen oben bzw. unten liegen, und bei Öfen mit wagerechter Flammenrichtung vorn bzw. hinten. Zu beachten ist, daß die Segerkegel bei jedem Brand denselben Platz erhalten und vor der Stichflamme geschützt werden.

Schon einmal gebrauchte, wenn auch noch nicht geschmolzene Segerkegel dürfen nicht zum zweiten Male verwendet werden, weil durch die Einwirkung der Feuergase die Zusammensetzung ihrer Masse und damit ihr Schmelzpunkt sich geändert hat. Auch müssen die Segerkegel in einem Raume mit trockener Luft (Ofenhaus, Kontor) vor Staub geschützt aufbewahrt werden.

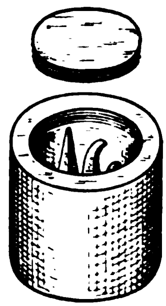


Fig. 108. Schraubkapsel für Segerkegel.

Zum Einsetzen der Segerkegel können auch die Heintzschen Hängeschalen aus Schamotte benutzt werden, welche die in Fig. 107 links wiedergegebenen Formen haben.

Um die Segerkegel vor seitlichen Stichflammen zu schützen, wendet man die sogenannten Haubenlerchen (Fig. 107 rechts) an.

Zur Bestimmung der Hitze in Schachtöfen werden die Segerkegel in Schamottekapseln mit einschraubbarem Deckel, sog. Schraubkapseln, gestellt und auf dem Boden derselben mit etwas Schamottemörtel eingekittet (Fig. 108). Die mit Segerkegeln besetzte Schraubkapsel bringt man in die Einwurfsöffnung (Gicht) des Ofens ein und läßt sie mit der Beschickung durch den Ofen hindurchgehen, um sie schließlich an der Auszieh-öffnung (Abzug) zu entnehmen, nach dem Zerschlagen der Kapsel die Segerkegel zu besichtigen und danach den Brenngrad in der Brennzone zu beurteilen.

Die einzelnen Zweige der Tonindustrie bedienen sich für die Beurteilung der Beendigung des Brandes bzw. des Garbrandes im allgemeinen der folgenden Segerkegelnummern.

Porzellanfarben und Lüster	Segerkegel	022 —010a
Porzellan-Glühbrand	„	012a— 09a
Ziegel aus kalk- und eisenoxydreichen Tonen, Ofenkacheln u. dgl.	„	010a— 01a
Ziegel aus kalk- und eisenoxydarmen Tonen, Klinker, Fußbodenplatten und ähnliche Erzeugnisse.	„	1a— 10
Steinzeug mit Salz- oder Lehmglasur	„	3a— 12
Steingut (Rohbrand)	„	3a— 10
Steingut (Glattbrand)	„	010a— 6a
Schamottewaren, Porzellan und Zement . . .	„	10 — 20
Silica-(Dinas-)Steine und Schmelzen schwerflüssiger Gläser, bzw. in der Stahl- und Wassergasindustrie	„	18 — 20
Bestimmung der Feuerfestigkeit der Tone, anderer feuerfester Rohstoffe und feuerfester Erzeugnisse.	„	26 — 42

G. Optische Erscheinungen sind mehrfach zur Pyrometrie benutzt worden, in roherer Weise durch Beobachtung der Glühfarbe und Vergleichung mit einem Normalglase, oder genauer mit Zuhilfenahme des Spektroskops oder Polariskops.

Man kann für rohe Messungen nach Angabe der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt folgenden Zusammenhang zwischen Temperatur und Lichtemission annehmen:

Beginnende Rotglut	525°
Dunkelrotglut	700°
Kirschrotglut	850°
Hellrotglut	950°
Gelbglut	1100°
Beginnende Weißglut	1300°
Volle Weißglut	1500°

Howe (Fischers Jahresber. **1900**, 93) gibt wesentlich niedrigere Zahlen.

Durch die Forschungen von Paschen, Planck, Wien, Lummer und Pringsheim und Wanner (s. hierzu Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 268) ist der Zusammenhang zwischen Lichtintensität und absoluter Temperatur erkannt worden. Wenn J die beobachtete Intensität der Strahlen, T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, λ die Wellenlänge des benutzten Spektralteils, e die Basis der natürlichen Logarithmen, C_1 und C_2 zwei Konstanten bedeuten, deren Größe durch die Untersuchungen von Lummer und Pringsheim (welche die Gültigkeit der untenstehenden Beziehung bis zu Temperaturen von 2300° nachgewiesen haben) festgestellt worden ist, so lautet die sog. Wien-Plancksche Formel:

$$J = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}.$$

Durch Vergleich mit einer bekannten Lichtintensität J_1 und der ihr entsprechenden absoluten Temperatur T_1 ergibt sich

$$\frac{J}{J_1} = e^{-\frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)},$$

aus welcher Gleichung bei Kenntnis von J, J_1, T und Konstante C_2 (welche nach Lummer und Pringsheim zu ungefähr 14600 berechenbar ist) die Unbekannte, die Temperatur T, leicht zu ermitteln ist. Diese Beziehung gilt strenge nur für den „absolut schwarzen" Körper. Da alle festen und flüssigen Körper bei höheren Temperaturen sich in bezug auf Strahlung dem „absolut schwarzen" Körper nähern, so kann diese Ableitung unbedenklich zur Temperaturbestimmung von glühenden Körpern benutzt werden, besonders gut für Temperaturermittlung in glühenden Hohlräumen (Öfen usw.). Kann demnach das Wien - Plancksche Gesetz zur Bestimmung der Temperatur fester oder flüssiger glühender Körper verwendet werden, so ist dies nicht angängig für die Temperaturbestimmung von mehr oder weniger durchsichtigen Flammen auf Grund ihrer Strahlungsintensität, da ihre Strahlung zu weit von der des absolut schwarzen Körpers entfernt ist.

Diese theoretischen Ableitungen bilden die Grundlage sehr handlicher, genauer, optischer Temperaturmesser, der optischen Pyrometer von Wanner (Physik. Zeitschr. 3, 112; 1901; Journ. f. Gasbel. 47, 862, 1070; 1904; ebenda 50, 1005; 1907; Hase, Chem.-Ztg. 25, 1029; 1901; Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 715; 1902 und Spezialbroschüre 1914) und von Holborn und Kurlbaum (geliefert von Siemens und Halske).

Die optischen Pyrometer werden vor allem da verwendet, wo die thermoelektrische Temperaturmessung versagt, weil

1. die zu messende Temperatur zu hoch ist (über ca. 1500—1600° C),
2. bewegte Massen oder chemische Einwirkungen das Thermoelement und seine Armatur schnell zerstören,
3. durch die große Anzahl der Meßstellen die Anschaffungs- und Unterhaltungskosten für Thermoelemente zu hoch sind,
4. die Meßstelle mit einem Thermoelement nicht zu erreichen ist.

Das Wanner-Pyrometer (zu beziehen von Dr. R. Hase, Hannover, Josephstr. 26) wird in mehreren Ausführungsformen geliefert, von denen das Modell 1914 (Fig. 109) die wesentlichsten Vorzüge vereint. Es besteht aus dem eigentlichen glatten Photometerrohr P mit leicht auswechselbarer Glühlampe und zentrisch gelagerten Temperaturskalen A von 650—1200°, von 840—2000° und von 840—4000°. (Das Instrument kann aber Temperaturen bis 7000° messen.) Hierzu gehört der Akkumulatorenkasten mit eingebautem Strommesser, Regulierwiderstand, Ausgleichwiderstand, Steckdose und Anschlußkontakten. Die Instrumente werden für jeden besonderen Temperatur-Meßbereich von 650° aufwärts geliefert. Das beobachtete Licht des auf seine Temperatur

zu untersuchenden Körpers tritt durch einen Spalt *a* ins Photometerrohr ein und wird durch Linsen O_1 und ein geradsichtiges Prisma *K* spektral zerlegt. Durch eine Blende wird Licht bis auf den schmalen Teil, der der Fraunhoferschen Linie *C* entspricht, abgeblendet, so daß nur rotes Licht ins Auge kommen kann. Durch einen zweiten Spalt *b* tritt ins Photometer das zur Vergleichung dienende Licht einer elektrischen Glühlampe von 6 Volt Spannung, das in gleicher Weise zerlegt und abgeblendet wird. Dadurch ist das Gesichtsfeld in zwei Hälften geteilt, von denen eine durch das Licht des zu untersuchenden Körpers, die andere durch das Licht der Glühlampe beleuchtet wird. Im Okular befindet sich ein Nicolsches Prisma *N*, durch dessen Drehung eine größere oder geringere Schwächung der Lichtstärke der einen Hälfte des Gesichtsfeldes ermöglicht werden kann. Man dreht am Okular bis die Intensität der Farben beider Gesichtsfelder gleich geworden ist. Da Lichtintensität

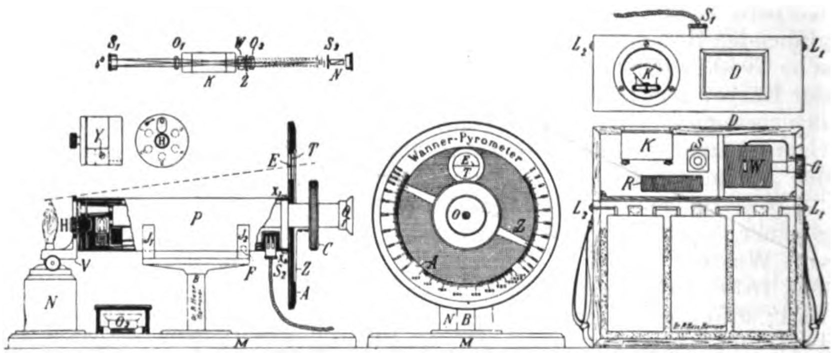


Fig. 109. Wannerpyrometer.

und Temperatur der Glühlampe bekannt sind bzw. durch Eichung mit einer Hefnerschen Amylacetatlampe jederzeit auf den gleichen Wert einstellbar sind, so hat man nun in dem Verhältnis der beiden Einstellungen zugleich das der Strahlungsintensitäten des absolut schwarzen Körpers. Eine am Okular angebrachte Kreisteilung ermöglicht die Ablesung der Drehung des Okulars, und die dieser Drehung entsprechende Temperatur ist aus der jedem Instrument beigegebenen Tabelle oder direkt aus der Teilung am Okular zu entnehmen. Zum Gebrauch wird das Instrument mit der Hand gehalten oder auf einem Stativ aufgestellt. Man visiert den Körper, dessen Temperatur zu messen ist, an und dreht das Okular so lange bis beide Kreishälften des Gesichtsfeldes gleiche Farbintensität aufweisen. Das Instrument gibt ganz ausgezeichnete Resultate.

Das optische Pyrometer von Holborn und Kurlbaum (Ann. d. Physik 10, 225; 1903) (ausgeführt von Siemens und Halske) erzielt gleiche Intensität der zu messenden Lichtstärke mit derjenigen der Vergleichsglühlampe durch Veränderung der Lichtstärke dieser letzteren. Das Instrument (Fig. 110) besteht aus einem Fernrohr F und einer in

der Fokalebene des Objektivs befindlichen Glühlampe. Wird das Fernrohr auf einen Körper höherer Temperatur gerichtet, so hebt sich der Faden der Glühlampe im stromlosen Zustande als schwarzer Strich vom hellen Gesichtsfelde scharf ab. Bringt man ihn durch einen Strom aus einem Akkumulator E zum Glühen und reguliert die Stromstärke mit Hilfe des am Fernrohr angebrachten Regulierwiderstandes (mit Grob- und Feineinstellung) Rg und Rf so, daß der Faden im Bilde des glühenden Körpers verschwindet, dann haben beide gleiche Temperatur. Man mißt den Strom in der Glühlampe mit dem Strommesser S. Sofern der Strommesser, wie es meistens der Fall ist, eine nach Temperaturgraden geteilte Skala besitzt, kann die gesuchte Temperatur an ihr unmittelbar abgelesen werden. Andernfalls nimmt man einen Ablesestreifen zu Hilfe. Die Abhängigkeit der Glühfadentemperatur vom Strom wird durch Eichung z. B. von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ermittelt.

Der Meßbereich des Instrumentes ohne Abschwächungsvorrichtung geht von 600—1600°, mit Abschwächungsvorrichtung von 1300° bis 2900°.

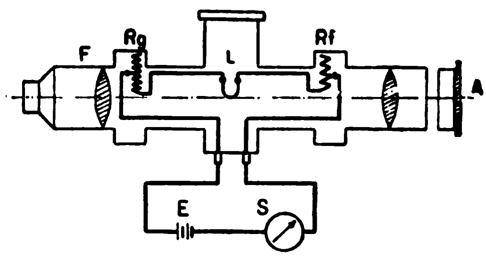


Fig. 110. Pyrometer von Holborn und Kurlbaum.

Das Spektralpyrometer von Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 237; 1901), hergestellt von Schmidt & Haensch, Berlin, beruht darauf, daß die Länge des erhaltenen Spektrums mit der Temperatur steigt, wenn man das von einem glühenden Körper ausgestrahlte Licht durch ein Glasprisma zerlegt.

Die „Lunette pyrométrique“ von Mesuré und Nouel (siehe Bronn, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 463; 1905) besteht aus einem ca. 15 cm langen Fernrohr, in dem die vom anvisierten glühenden Körper ausgesandten Strahlen durch ein System von Prismen zerlegt werden. Die Temperatur wird ermittelt durch den Drehungswinkel, den man einem der Prismen geben muß, um eine bestimmte Nuance (sattes Gelb) sichtbar zu machen. Die Anzeigen sind auf 20—30° genau, das handliche Instrument kann dort angewendet werden, wo es auf größere Genauigkeit nicht ankommt. Nach Bronn fallen die Beobachtungen in oxydierender Atmosphäre am schärfsten aus.

H. Akustische Erscheinungen. Das Thermophon von Warren und Wipper (Fischers Jahresber. 1896, 1164) benutzt den Umstand, daß man bei der Wheatstoneschen Brücke den Punkt, wo die Widerstände gleich werden, durch ein Telephon erkennen kann, also ganz wie beim Siemensschen Pyrometer (s. u.).

Ganz anderer Art ist das Thermophon von Wiborgh (D.R.P. 84034; 1895). Er stellt Patronen her, bestehend aus einem explosiven Körper mit einer feuerfesten, schlechtleitenden Umhüllung. Je nach der Ex-

plosionstemperatur des Körpers, der Dicke der Hülle und der äußeren Temperatur wird die Explosion früher oder später eintreten, und man kann daher die Höhe der äußeren Temperatur durch Beobachtung der Zeit ermitteln, welche zwischen dem Einsetzen der Patrone und dem Explosionsknall verstreicht, wofür den Patronen (zu beziehen von Dr. H. Geißlers Nachfolger in Bonn) eine empirisch ermittelte Skala beigegeben ist.

I. Calorimetrische Pyrometer. Verteilung der Wärme auf ein größeres Volum von Gas oder Wasser, wodurch man zu einer Messung vermittels des Quecksilberthermometers gelangt. Die früher häufig angewendeten calorimetrischen Pyrometer sind durch andere, in diesem Kapitel angeführte Instrumente fast völlig verdrängt worden, so daß auf ihre Beschreibung in der früheren 6. Auflage dieses Werkes S. 213 verwiesen werden kann.

Auf dem Prinzip der Wasserpyrometer aufgebaut sind die Calorimeter von Fischer, Weinhold, Fuchs (von G. A. Schultze, Berlin), P. Altmann, Berlin, von Siemens Brothers und von Saintignon.

K. Elektrische Pyrometer. Diese teilen sich in zwei Klassen: solche, welche den mit der Temperatur wachsenden Leitungswiderstand eines Metalles, Widerstandspyrometer, und solche, welche die thermoelektrischen Eigenschaften einer Kombination zweier Metalle, thermoelektrische Pyrometer, zur Wärmemessung benutzen. Der Vorteil der thermoelektrischen Pyrometer liegt vorzüglich darin, daß sie in einfachster Weise Fernablesung und Selbstregistrierung der Temperatur gestatten. Indes werden bei geringen Temperaturunterschieden gegenüber Zimmertemperatur oder der Temperatur des schmelzenden Eises infolge Kleinheit der thermoelektrischen Werte die Ablesungen ungenau. Für diese Temperaturgebiete sind die Widerstandsthermometer sehr geeignet, welche die Änderung, welche der elektrische Widerstand eines Platindrahtes mit der Änderung der Temperatur erfährt, registrieren. Sie sind ebenfalls für Fernablesung und Selbstregistrierung zu gebrauchen.

1. Widerstandspyrometer. Hierher gehört das Widerstandspyrometer von Siemens und Halske.

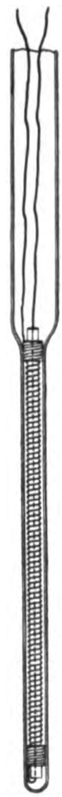
An der Stelle, deren Temperatur kontrolliert werden soll, wird eine in Quarzglas eingeschmolzene und entsprechend armierte Platinspirale von hohem Widerstand (100 Ohm bei 0° C) angebracht. Die infolge der Temperaturänderungen gesetzmäßig eintretenden Widerstandsänderungen der Spirale übertragen sich auf einen Fernanzeiger mit Temperaturskala nebst einer Brückenschaltung, für die eine besondere Stromquelle (meist Primärelemente oder Akkumulatoren) den Strom liefert. Außer der gelegentlichen Kontrolle der Meßspannung, die in einfachster Weise mit dem Fernanzeiger selbst auszuführen ist, sind keine weiteren Manipulationen oder Rechnungen vorzunehmen. Zur Verbindung der Thermometer mit dem Fernanzeiger dienen Leitungsdrähte von mäßigem Querschnitt, wie sie für Beleuchtungsanlagen verwendet werden; solche Drähte sind außerordentlich leicht zu verlegen.

Die Temperaturgrenzen für die Quarzglas-Widerstandsthermometer liegen weit auseinander bei — 200° und + 900° C. Für technische Betriebe geht man zweckmäßig über einen Meßbereich von 700—800° C nicht hinaus, weil bei höheren Temperaturen die Schutzarmaturen der Thermometer einem zu schnellen Verschleiß unterliegen. Zwischen den genannten Grenzen kann man den Anfangs- und Endwert der Temperaturskala beliebig wählen, wie er für den speziellen Fall mit Rücksicht auf die Genauigkeit und Bequemlichkeit der Ablesung vorteilhaft erscheint.

Die Instrumente werden auch als Fernmeßinstrumente gebaut, wobei eine beliebige Anzahl von Meßstellen an einem Instrumente zur Ablesung gebracht werden können. Überdies kann auch eine Registrierung der Temperaturanzeigen mittels Temperaturschreibern (s. S. 266) erfolgen.

Ähnlich ist das Quarzglaswiderstandsthermometer von Heraeus (s. hierüber Haagn, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 565; 1907). Das Instrument ist für Temperaturmessungen von — 200° bis + 700° (Spezialausführungen bis 900°) brauchbar, füllt somit besonders für das Temperaturintervall von + 50° bis + 900° eine Lücke in den bisherigen Meßapparaten aus.

Beim Quarzglaswiderstandsthermometer von Heraeus (s. a. Chem. App. 5, 138; 1918) ist absolut reiner Platindraht auf ein Stäbchen aus Quarzglas in Spiralwindungen aufgewickelt. Das Stäbchen wird in ein dünnwandiges Quarzglasröhrchen eingeschoben und dies dicht auf das Stäbchen aufgeschmolzen, so daß der Widerstandsdraht, in Quarzglas eingebettet, nahe der Oberfläche zu liegen kommt (Fig. 111).


Fig. 111. Quarzglaswiderstandsthermometer.

Dadurch folgt der Draht jeder Temperaturschwankung sofort; eine Dehnung oder Zerrung des Drahtes ist ausgeschlossen, ebenso die Möglichkeit der Einwirkung schädlicher Gase. Ein wesentlicher Vorzug gegenüber Quecksilberthermometern ist in der Unempfindlichkeit gegen schroffen Temperaturwechsel, infolge der bekannten Eigenschaft des Quarzglases zu sehen, und darin, daß der aus dem Ofen ragende Teil des Thermometers keinen Einfluß auf die Temperaturangabe ausübt. Die Länge der Zuleitung spielt keine Rolle, solange ihr Widerstand gegenüber demjenigen des Thermometers gering ist und nicht mehr als 1 Ohm beträgt. Bei Leitungen unter 100 m Entfernung dient zur Verbindung des Thermometers mit der Meßvorrichtung 2 mm starker, umsponnener Kupferdraht. Die Meßvorrichtung besteht aus einer Stromquelle (z. B. 2 Bleiakkumulatoren), einem Galvanometer und der Wheatstoneschen Brücke. Am Galvanometer kann die zu messende Temperatur direkt abgelesen werden. Durch Änderung der Empfindlichkeit des Galvanometers kann die Meßanordnung für zwei verschiedene Meßbereiche eingerichtet werden. Das Galvanometer trägt dann 2 Skalen.

An die Meßbrücke kann eine größere Anzahl von Thermometern angeschlossen werden. Die Instrumente werden auch als registrierende Instrumente geliefert und können mit Vorrichtung zur Signalisierung bestimmter Temperaturen ausgerüstet werden. Durch Montierung des Widerstandsthermometers in ein Eisenrohr ist das Instrument für den technischen Gebrauch benutzbar. Es wird dadurch vor mechanischen Verletzungen, sowie vor Verschmutzung geschützt.

Von der Siemens und Halske A.-G., Berlin, werden elektrische Fernthermometer für Kühlräume, Lagerräume, Trockenkammern, Dampfkessel, Feuerungsanlagen, Kohlenlager, Munitionsräume usw. mit Benützung der Widerstandsthermometer von Heraeus gebaut. Mit Hilfe einer einfachen Stöpselvorrichtung lassen sich beliebig viele Thermometer an eine Zentralmeßstelle anschließen. Elektrische Fernwiderstandsthermometer werden auch von G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg geliefert.

Das Widerstandspyrometer von Hartmann und Braun, Frankfurt (vgl. Bruger, Elektrotechn. Zeitschr. **1906**, 531), besteht aus dem eigentlichen Temperaturmeßapparat und dem Ableseapparat, welch letzterer in beliebiger Entfernung von dem ersteren aufgestellt sein kann. Der Temperaturmeßapparat, das eigentliche Widerstandsthermometer, enthält in einer flachen Metallhülle oder einem zylindrischen Rohr einen verhältnismäßig hohen Widerstand aus ganz reinem Platin, dessen elektrischer Temperaturkoeffizient genau bestimmt ist, und der in zwei, nach außen tretende Anschlußstücke oder Klemmen endigt, an welche die zum Ableseapparat führenden Fernleitungen angelötet bzw. angeklemmt werden.

Die Anzeigen des Instrumentes werden mit Hilfe des direkt zeigenden Widerstandsmessers nach Bruger abgelesen resp. registriert. Die Instrumente werden in einer Reihe von Sonderausführungen geliefert und mit ihrer Hilfe sind Temperaturen von -200^0 bis $+600^0$ (Spezialausführungen bis 900^0) bequem und genau meßbar.

An Stelle des teuren Platins sind Nickel (brauchbar bis 300^0), Gold und Blei (für tiefe Temperaturen), dann auch Quecksilber (für mittlere Temperaturen) angewendet worden.

2. Thermoelektrische Pyrometer. Diese beruhen auf der Ausbildung von thermoelektrischen Strömen, welche entstehen, wenn zwei Metalle sich an zwei Stellen berühren, und diese Berührungsstellen verschiedene Temperaturen besitzen. Die Spannungsdifferenz ist abhängig von der Natur der Metalle und wächst, nach bestimmten Gesetzen, mit der Größe des Temperaturunterschiedes zwischen den beiden Berührungsstellen. Legt man die freien Enden der Thermoelemente an einen genügend empfindlichen Spannungsmesser, so zeigt dieser die Spannungsdifferenz und somit die Temperaturdifferenz und nicht etwa die absolute Temperatur der Berührungsstellen an.

Endgültig wurde die Aufgabe, Temperaturen mittels „thermoelektrischer Ströme" zu messen, durch die Ausbildung des Le Chatelierschen Pyrometers gelöst. In der Folgezeit sind andere Thermoelemente vorgeschlagen und in Gebrauch genommen worden, die wichtigsten

Kombinationen werden weiter unten beschrieben. Für die praktische Verwendung ist es notwendig, daß die gewöhnlich parallel liegenden Drähte des Thermoelements gut isoliert und gegen chemische und mechanische Einflüsse geschützt werden. Es ist gelungen, Schutzrohre herzustellen, welche den verschiedenen technischen Anforderungen zu genügen vermögen. Zur Registrierung dienen Zeigergalvanometer.

a) Thermoelemente. Das ehedem gebräuchlichste Thermoelement für Messung von Temperaturen bis 1600° ist die von Le Chatelier

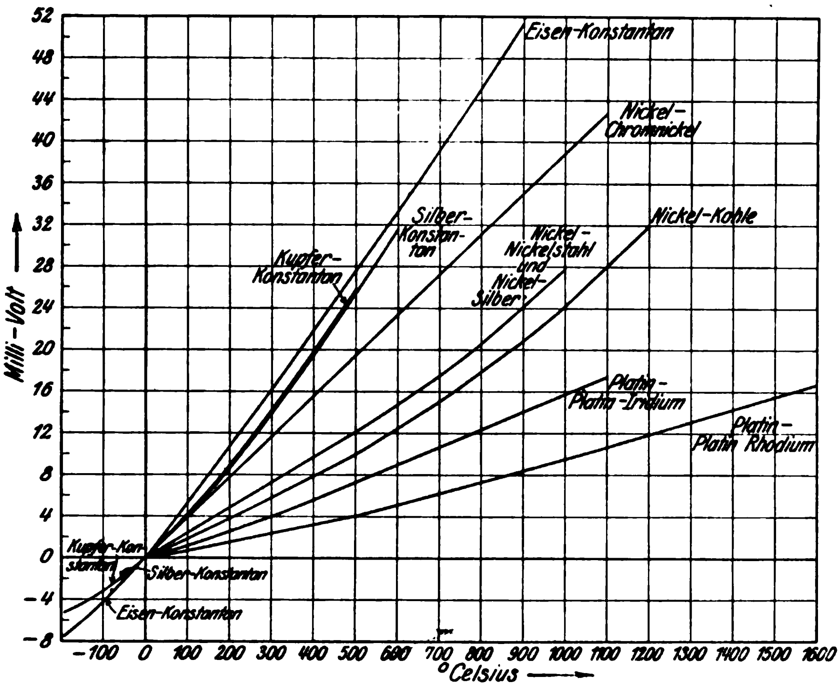


Fig. 112. Elektromotorische Kraft von Thermoelementen.
„Je nach der Zusammensetzung der verwendeten Lagerungen weichen die tatsächlich auftretenden Thermokräfte etwas von den angegebenen ab.“

angegebene Kombination, aus Platin einerseits, einer Legierung von Platinrhodium (90% Platin, 10% Rhodium) andererseits bestehend. Die beiden Metalle lassen sich mit großer Reinheit darstellen; die Beziehung der Temperatur der erhitzten Lötstelle und der Spannung an den freien Enden, deren Temperatur auf 0° gehalten ist, wird von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für jedes einzelne Element bestimmt. Die Genauigkeit der Prüfung beträgt bei 1000° etwa ± 5°.

Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Platin-Platinrhodiumelementes von der Temperatur ist nach den Messungen von Holborn und Wien durch folgende Formel gegeben:

E = − 310 + 8,084 t + 0,00172 t^2 (wobei E die Spannungsdifferenz in Mikrovolt, t die Temperatur der Lötstelle bedeuten). Die vorhergehende Fig. 112 gibt die Elektromotorische Kraft von Thermoelementen in Millivolt (nach Angaben von Landolt-Börnstein-Roth und Siemens und Halske) an. Mit Ausnahme der Platin-Elemente ist die thermoelektrische Kraft abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Drähte. Die angegebenen Werte haben daher nur bedingte Geltung.

Das Le Chatelier-Pyrometer (Fig. 113) besitzt als eigentlich aktiven Teil ein Thermoelement, gebildet aus einem 0,6 mm starken, 1,5 m langen Draht *a* aus reinem Platin, verbunden mit einem gleich starken und langen Draht *b*, bestehend aus einer Legierung von 90 Platin

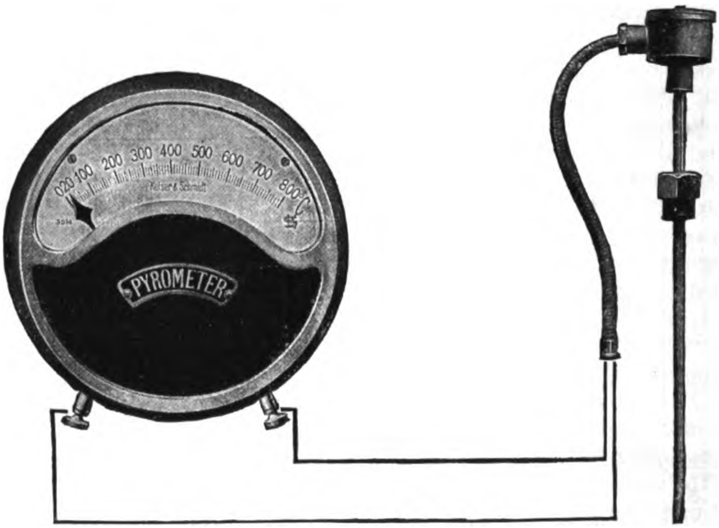


Fig. 113. Le Chatelier-Pyrometer.

und 10 Rhodium. Die Verbindungsstelle darf nicht durch ein fremdartiges Lot hergestellt sein; Le Chatelier verbindet die beiden Drähte durch Zusammendrehen, Heraeus (gewiß sicherer) durch direktes Zusammenschmelzen. Die beiden Drähte sind durch 1 m lange Porzellanröhren isoliert und diese durch ein Eisenrohr nach außen hin geschützt. Außen setzen sich die Drähte in eine Kupferdrahtleitung fort, die zu einem Galvanometer führt.

Für nicht allzu genaue Messungen bis 1000° C werden Thermoelemente aus Platin-Platiniridium hergestellt, welche aber nach längerer Ingebrauchnahme Änderungen der Thermokraft aufweisen.

Gefährlich für diese Thermoelemente sind alle Stoffe, welche Platin angreifen, wie reduzierende Gase bei Gegenwart von Silicaten, Phosphor-, Arsen- und Metalldämpfe.

Gegen diese ist das Element durch geeignete Montierung, gasdichte Porzellan- oder Quarzglasrohre zu schützen.

Für Messungen bis 2000° stellt Heraeus (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 49; 1905) ein Thermoelement her, bestehend aus reinem Iridium einerseits, einer Legierung von 90% Iridium, 10% Ruthenium andererseits. Für die Technik besitzt es mangels geeigneter Schutzrohre geringere Bedeutung.

Hartmann und Braun, Frankfurt a. M., liefern für Temperaturmessungen bis 900° Platin-Platinnickelelemente, welche nahezu die doppelte Empfindlichkeit der Platin-Platinrhodiumelemente besitzen.

Für Messung minder hoher Temperaturen werden an Stelle der teuren Platinmetalle billigere Metalle gewählt. Bis 650° kommen Elemente zur Anwendung, aus Silberdraht und Konstantandraht (Legierung von 58 T. Kupfer, 41 T. Nickel, 1 T. Mangan) bestehend.

O. Braun und Co., Berlin, bauen ein von Hirschson (Chem. Ztg. 29, 185; 1905) angegebenes Element, das aus Nickel und Kohle besteht. Die Kohle ist zur Vermeidung von Oxydation in ein Porzellanrohr eingesetzt. Das Element gestattet Messungen bis 1300°.

Zur Messung bis 900° kann man mit Vorteil billige Eisen-Konstantanelemente benützen, die sich durch hohe Thermokraft auszeichnen.

Für Eintauchen in heiße Flüssigkeiten liefern Siemens und Halske ein eigenartig konstruiertes Kupfer-Konstantanelement, das bis 500° gebraucht werden kann.

Auch liefern Siemens und Halske ein Nickel-Nickelchrom-Thermoelement mit hoher Thermokraft, das bis 1100° messend, die teuren Platin-Thermoelemente weitgehend zu ersetzen vermag.

Für die Messung tiefer Temperaturen eignen sich ebenfalls Thermoelemente sehr gut. Kupfer-Konstantanelemente finden Verwendung für Temperaturen von + 500° bis − 190° C.

Die Eichung der Thermoelemente geschieht mit bekannten Schmelz- oder Siedepunkten (Cd, Zn, Ag, Au, Cu, Pd, S. 243), bei nicht oxydierenden Metallen am einfachsten durch Einfügung eines 5 mm langen Drahtstückes in die Lötstelle; die thermoelektrische Kraft im letzten Augenblick vor dem Durchschmelzen wird beobachtet.

Im allgemeinen sind die Längenverhältnisse des Elements so zu wählen, daß die Verbindungsstellen hinreichend weit vom Ofen entfernt sind; eine geringere Länge als 1 m ist nicht zu empfehlen, so daß ihre Temperatur nicht viel über Zimmertemperatur steigt. Der Querschnitt der Drähte darf nicht gar zu klein sein, weil sonst der Widerstand des Elementes zu groß wird, andererseits darf er nicht zu groß sein, da dann die Homogenität der Drähte nicht mehr gewährleistet werden kann. Wenn einer der Elementdrähte in sich reißt, genügt es, die beiden Enden auf etwa 1 cm Länge fest zusammenzuwickeln, so daß inniger Kontakt stattfindet. In gleicher Weise läßt sich die Verbindungsstelle der beiden Elementdrähte, das ursprünglich durch Verschmelzen entstandene Kügelchen, durch festes Zusammendrehen der beiden Drahtenden ersetzen.

Es dauert fünf Minuten, bis ein durch Porzellanrohr geschütztes, und zehn Minuten, bis ein darüber hinaus mit Asbestschnur und Eisenrohr umgebenes Element eine Temperatur von 700° annimmt. Will man eine fast augenblickliche Ablesung erreichen, so läßt man die Lötstelle vollkommen frei und schützt nur die Schenkel des Elementes vor den Flammengasen durch Porzellan, Asbest und Eisenrohre. Natürlich wird dabei das den Flammengasen offen ausgesetzte Ende rasch mürbe; man braucht es dann nur abzuschneiden und die freien Enden durch festes Zusammenwickeln (oder Zusammenschmelzen) wieder zu vereinigen.

b) Schutzrohre für Thermoelemente haben den Zweck, die beiden parallel geführten Drähte des Thermoelements voneinander zu isolieren und zerstörende Einflüsse mechanischer und chemischer Natur vom Elemente fernzuhalten. Siemens und Halske geben folgende Erfahrungssätze für die Wahl der Schutzrohre an: Das Schutzrohr muß natürlich der höchsten, jeweilig vorkommenden Temperatur auch bei dauerndem Gebrauche standhalten. Normale Temperaturschwankungen dürfen auf seine Haltbarkeit nicht ungünstig einwirken. Die mechanische Festigkeit gegen Stöße und Erschütterungen, wie sie im Betriebe unausbleiblich vorkommen, wird berücksichtigt werden müssen. Von größter Wichtigkeit ist der Schutz, den das Schutzrohr dem Element gegen chemische Einflüsse gewährt; es muß selbst den zu erwartenden, chemischen Einflüssen standhalten können und in dem Maße gasdicht sein, daß alle das Element zerstörenden Gase und Metalldämpfe nicht zum Elemente gelangen können. Schließlich wird die Schnelligkeit, mit der das Element die zu messende Temperatur anzeigt und den Schwankungen der Temperatur folgt, in manchen Fällen nicht ohne Wichtigkeit sein.

Siemens und Halske, Heraeus, Hartmann und Braun haben eine Reihe solcher Schutzrohre ausgebildet. Die Haupteigenschaften und Verwendungsgebiete dieser Schutzrohre sind im nachfolgenden zusammengestellt.

Metallmontierung ist besonders für ständige Messungen geeignet. Als Metalle kommen in Betracht: Eisen, Stahl, Nickel. Eisen und Stahl schützen mechanisch sehr gut; wegen starker Oxydation sind sie für längeren Gebrauch bis etwa 900° verwendbar und verlangen öfteren Ersatz. Nickel oxydiert sich etwas weniger, ist aber gegen Kohlenoxyd sehr empfindlich. Höchste Verwendungstemperatur ca. 1100°. Stichflammen zerstören sowohl Stahl- als auch Nickelrohre sehr rasch. Siemens und Halske verwenden Eisendoppelrohre mit vernickeltem Innenrohr, brauchbar bis 1350° C, besonders in Metall- und Salzbädern. Das äußere Rohr, welches leicht zerfressen wird, kann ohne große Kosten ersetzt werden.

Bei Temperaturen über 1000° können die Metallrohre sich leicht verbiegen und zum Zerreißen der Drähte Anlaß geben. Bei ständigen Messungen muß das Metallrohr unterstützt werden; ein Bestreichen mit Lehm oder Schamotte ist ebenfalls zu empfehlen.

Eine von Heraeus, Hanau, ausgeführte Metallmontierung ist aus Fig. 114 ersichtlich.

Auf der Hartgummischeibe *A* ist das unten geschlossene Porzellanrohr *B* aufgesetzt. Zwischen *A* und *B* wird Asbestschnur eingelegt. Mit *A* durch Schrauben verbunden ist die Hartgummischeibe *C*, durch die die Drähte des Thermoelements durchgeführt sind; deren Enden werden an Klemmen angeschlossen, welche die Drahtenden des Galvanometers tragen. Das äußere Porzellanrohr ist zum Schutze gegen Bruch mit Asbestschnur umwickelt und in ein Eisenrohr *D* geschoben. Eine Eisenmuffe *E* ist darüber geschraubt, an ihr sind die Hartgummiplatten *A* und *C* befestigt.

Die Metallmontierung findet Anwendung bei Temperaturmessung der Winderhitzung der Hochöfen, bei Glüh- und Härteöfen (Tiegelöfen mit Blei-, Cyankali- und Chlorbariumfüllung) usw.

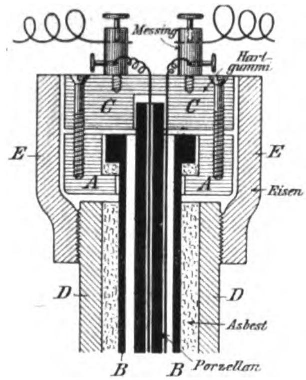


Fig. 114. Metallmontierung von Thermoelement.

Silitmontierung erlaubt Pyrometer plötzlich auf 1500° zu bringen, ohne daß die aus Silit (Siliciumcarbid) bestehende Schutzhülle springen oder schmelzen würde. Silit bleibt bei hohen Temperaturen gasdicht, seine mechanische Festigkeit ist verhältnismäßig groß. Da die Siliciumdämpfe das Platin angreifen, kann Silit nicht als unmittelbare Schutzhülle für die Elementdrähte Verwendung finden, sondern nur als Überwurf über das Quarzrohr oder über das Rohr aus Marquardtscher Masse.

Porzellanrohrmontierung ist für dauernde Messung hoher Temperaturen verwendbar. Die Rohre sind aus Marquardtscher Masse gefertigt und widerstehen einer Temperatur von 1660°, ohne weich oder leitend zu werden. Durch eine bei hoher Temperatur aufgebrachte Glasur sind sie für Gase und Dämpfe undurchlässig. Sie dürfen wegen Gefahr des Springens schroffem Temperaturwechsel nicht ausgesetzt werden. Das Pyrometer muß ganz langsam in den heißen Ofen geschoben und darf nicht von einer Stichflamme getroffen werden. Die Rohre dürfen mechanisch nicht beansprucht werden, bei Temperaturen über 1000° C ist der Einbau, wenn eine genügende Auflage nicht vorhanden ist, in vertikaler Stellung zu bewirken. Ist nur ein horizontaler Einbau möglich, dann ist das Schutzrohr an mehreren Stellen zu stützen, oder besser, man schiebt es in ein Schamotte- oder Eisenrohr ein, aus dem es nur ca. 5 cm in den zu messenden Raum hineinragt. Man baut zuweilen die Schutzrohre nicht aus einem Stück, sondern aus dreien, die sich gegeneinander nicht verschieben können.

Die Porzellanrohrmontierung findet Anwendung zur Messung der Temperatur des Heißwindes bei Hochöfen, bei Glüh- und Härteöfen, in der keramischen Industrie und bei Feuerungsanlagen bei Tempe-

raturen über 1000°, zur Temperaturmessung in den Retorten der Gasanstalten usw.

Quarzglasmontierung eignet sich vorzüglich für vorübergehende Messungen. Die Quarzrohre schmelzen erst über 1600° und sind gegenüber schroffstem Temperaturwechsel unempfindlich. Auch in der Weißglühhitze sind sie so weit widerstandsfähig, daß der Einbau in jeder Lage vorgenommen werden kann, auch wo der Betrieb Stöße und Erschütterungen nicht vermeiden läßt. Die Undurchlässigkeit für Gase und Dämpfe besteht nur bis ca. 1000°. — Für andauernde Messungen über 1100° eignen sich Quarzrohre nicht, da sie nach einiger Zeit entglasen und brüchig werden. Man verwendet zweckmäßig Rohre aus undurchsichtigem Quarz, welche in ein Eisenrohr montiert werden, da Eisenoxyd und Flugasche das Quarzglas stark angreifen.

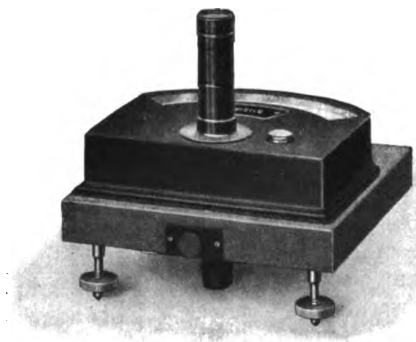


Fig. 115. Zeigergalvanometer.

Die Quarzglasmontierung wird überall dort angewendet, wo Metallmontierung und Porzellanmontierung gebraucht werden, zweckmäßig für tiefere Temperaturen unter 1000° und dort, wo vorübergehende Messungen, wie bei den Retortenöfen der Gasanstalten oder in der Glasindustrie, zu machen sind.



Fig. 116. Zeigergalvanometer.



Fig. 117. Zeigergalvanometer.

Graphitmontierung und Doppelstahlrohrmontierung eignen sich zur Messung der Temperatur geschmolzener Metalle. Das Eintauchen in das geschmolzene Metall schadet nicht viel, wenn das Schutzrohr nicht zu lange im Ofen verbleibt, was ein Verbrennen des Graphits zur Folge hätte. Die Dauer bis zur richtigen Temperaturanzeige dauert 5—8 Minuten.

Die Betriebssicherheit und Lebensdauer der Pyrometer hängen in hohem Maße von der Wahl des Schutzrohres und vom Einbau ab.

c) Zur Messung der thermoelektrischen Spannung werden Zeigergalvanometer verwendet, die als Millivoltmeter nach dem Deprez-d'Arsonvaltypus mit hohem inneren Widerstand gebaut werden. Es ist dadurch möglich, die Zuleitungen mit kleinerem Querschnitt anzuwenden. Ferner kann auch der Anschluß mehrerer Anzeigeapparate an dasselbe Thermoelement zur Kontrolle der Temperatur von verschiedenen Stellen aus und die Umschaltung des Anzeigeapparats auf beliebig

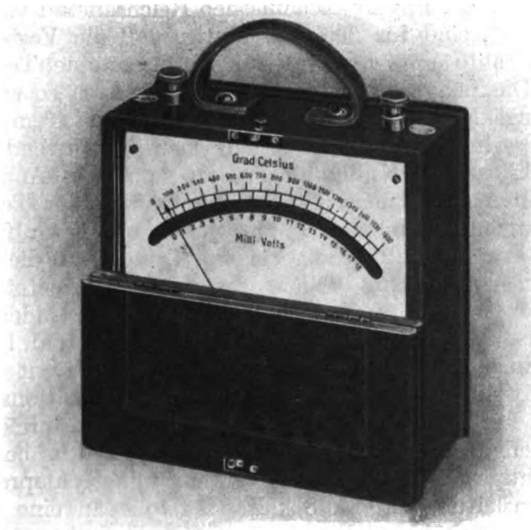


Fig. 118. Zeigergalvanometer.

viele Thermoelemente mit Hilfe eines gewöhnlichen Spannungsumschalters durchgeführt werden. Die Siemens und Halske A.-G. baut Galvanometer mit horizontaler (Fig. 115 und 116) und vertikaler (Fig. 117) Zeigereinstellung, letztere als Wandinstrumente. Die Zeiger folgen fast augenblicklich den Schwankungen der Temperatur und stellen sich infolge der guten Dämpfung nahezu aperiodisch ein.

Ein transportables Galvanometer von G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg und Hartmann und Braun A.-G. zeigt Fig. 118.

Die Instrumente erhalten eine Millivolt- und eine Temperaturskala. Sie können mit Ausnahme der Wandinstrumente auch mit zwei Meßbereichen ausgeführt werden, um ein Instrument zur Temperaturmessung mit zwei verschiedenen Thermoelementen benutzen zu können (Siemens und Halske). Selbstverständlich gelten die Temperaturskalen nur für ein bestimmtes Metallpaar, da bei anderen Kombinationen für

die gleiche Temperatur andere Spannungen bzw. bei gleicher Spannungsangabe andere Temperaturangaben resultieren.

Man kann das Galvanometer an einem beliebigen Orte, also z. B. im Zimmer des Betriebsleiters, aufstellen, am besten an einem vor Erschütterungen sicheren Orte, z. B. auf einer Wandkonsole. Der Widerstand des Leitungsdrahtes darf 1 Ohm nicht wesentlich übersteigen, wenn der Eigenwiderstand des Galvanometers wie üblich ca. 400 Ohm beträgt. Für die in den meisten Fällen in Betracht kommenden Entfernungen zwischen Element und Galvanometer bis zu 100 Meter genügt isolierter Kupferdraht von 2 mm Stärke. Die Angaben der jedem Pyrometer bzw. Element beigefügten Tabelle, welche das Ergebnis der von der Physik.-Technischen Reichsanstalt vorgenommenen Eichung enthält, sind für den Fall gültig, daß die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit den Zuleitungsdrähten eine Temperatur von 20° haben. Die Länge des Pyrometers ist demnach so zu wählen, daß die Verbindungsklemmen nicht warm werden. Ist die Temperatur infolge der Ofennähe sehr hoch, dann empfiehlt sich die Anwendung eines von Wasser durchflossenen Kühlkopfes. Man kann den Angaben des auf 20° eingestellten Galvanometers die Differenz in der Temperatur der Anschlußklemmen gegenüber 20° zurechnen, und zwar für Messungen über 1000° C etwa die halbe, bei geringerer Temperatur die ganze Temperaturdifferenz in Rechnung stellen. Zweckmäßig arbeitet man für den Fall möglicher Temperaturschwankungen der freien Enden der Thermoelemente mit Kompensationsleitungen (Siemens und Halske) oder mit vollkommen kompensierten Pyrometern (Patent Keiser und Schmidt, Berlin-Charlottenburg). Die Kompensationsleitung stellt eine direkte Fortsetzung des Elementes dar und ihre freien Enden bilden nunmehr die kalte Lötstelle, deren Temperatur bei der Messung zu berücksichtigen ist. Durch Verwendung einer entsprechend langen Kompensationsleitung kann die kalte Lötstelle an eine Stelle verlegt werden, an der annähernd Raumtemperatur herrscht. In den meisten Fällen genügt hierzu eine Länge von ca. 4 m und der weitere Anschluß von ihren Enden bis zu den Klemmen des Temperaturzeigers kann durch gut isolierte Kupferleitung erfolgen.

Während die Kompensationsleitung für Temperaturmessungen über 150° ein sicheres Hilfsmittel darstellt, muß bei Temperaturmessungen unter 150° das vollkommen kompensierte Pyrometer verwandt werden.

Bei der Meßanordnung mit vollkommen kompensiertem Pyrometer stimmen die Angaben des Temperaturzeigers stets mit der gesuchten Temperatur überein, gleichviel welche Erwärmung die kalte Lötstelle erfahren mag.

Von der Siemens und Halske A.-G., von Hartmann und Braun A.-G., von G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg, von Keiser und Schmidt, Berlin-Charlottenburg werden registrierende Pyrometer (Temperaturschreiber) gebaut. Die Anzeigen des Instrumentes erfolgen im allgemeinen einmal pro Minute, für besondere Zwecke bis zu viermal in der Minute. Durch eine automatisch wirkende Umschaltvorrichtung ist es möglich geworden, die Anzeigen von 6 Ther-

moelementen durch ein Instrument besorgen zu lassen (Mehrfach-temperaturschreiber, Multithermograph). Allerdings erfolgt die Aufzeichnung für jedes einzelne Thermoelement nicht kontinuierlich, da das Instrument nur immer unter der Wirkung eines der Thermoelemente stehen kann, doch sind die zusammengehörigen Kurvenstücke durch gleiche Farben gekennzeichnet.

Das Pyrometer von Fery (Génie Civil, 43, 72) repräsentiert eine Vereinigung des thermoelektrischen mit dem optischen Pyrometer. Es basiert auf dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze, wonach die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers proportional der 4. Potenz der absoluten Temperatur ist. Die von dem Ofen oder einer anderen Quelle herkommenden Wärmestrahlen *A* (Fig. 119) werden auf dem Hohlspiegel *C* aufgenommen und in *S*, wo das empfindliche Organ montiert ist, auf einen Brennpunkt konzentriert.

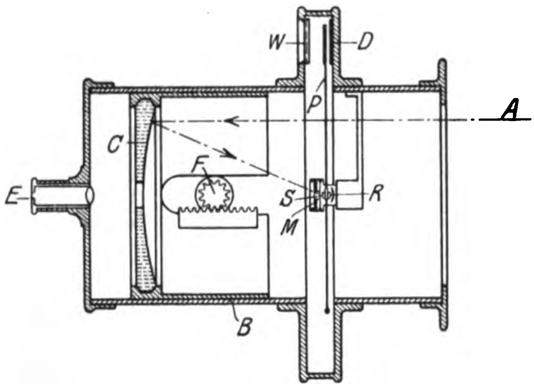


Fig. 119. Pyrometer von Fery.

Je nach der Art des Pyrometers besteht das empfindliche Organ entweder aus einer kleinen thermo-elektrischen Zelle, die an einen besonderen Galvanometer-Indicator oder -Registrierapparat angeschlossen werden kann, oder aus einer kleinen Zweimetallspirale, die sich unter der Einwirkung von Wärme abwickelt und einen, an dem Fernrohr befestigten Zeiger über einen Teilkreis bewegt. Die Messung ist schon von ungefähr 400° C an möglich.

L. Zur Messung tiefer Temperaturen verwendet man verschiedene Instrumente. Alkoholthermometer haben ein Meßbereich von — 100° C bis + 78° C. Die Ausdehnung des Alkohols ist eine sehr ungleichmäßige, so daß die Teilstriche der Skala ungleich weit voneinander liegen. Alkohol haftet leicht an der Wandung der Thermometercapillare; er zeigt auch den Nachteil des Überdestillierens nach den oberen Teilen der Capillare, so daß besonders bei tiefen Temperaturen die Ablesungen sehr ungenau werden.

Toluolthermometer messen Temperaturen von — 100° bis + 80°.

Schwefelsäurethermometer, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind, besitzen einen Meßbereich von etwa — 88° bis + 114°.

Für tiefere Temperaturen dienen Ätherthermometer (bis — 117°) und Petrolätherthermometer (bis — 200°) als Meßinstrumente. Pentanthermometer (bis — 200°) werden ebenfalls mit gutem Vorteil verwendet.

Von elektrischen Pyrometern finden die Widerstandspyrometer (s. S. 256) und Thermoelemente, vorzüglich Kupfer-, Silber- und Eisen-Konstantanelemente (s. S. 261) ausgedehnte Verwendung für Messung extrem tiefer Temperaturen.

VIII. Colorimetrie[1]).

Gehaltsbestimmungen gefärbter oder getrübter Lösungen können durch optische Vergleichung des Farbtones mit Lösungen bekannten Gehaltes vorgenommen werden. Vom weißen Lichte wird beim Durchgang durch gefärbte Lösungen nur ein Bruchteil durchgelassen. Nach dem Gesetz von Beer (Pogg. Ann. 86, 78; 1852) wächst der Lichtverlust für Lösungen eines farbigen Stoffes in einem farblosen Lösungsmittel in gleichem Verhältnis wie die Konzentration. Demnach erscheinen beim colorimetrischen Vergleiche zwei Lösungen von den Konzentrationen C_1 und C_2 gleichgefärbt, wenn die Schichtdicken h_1 und h_2 der Lösungen mit den Konzentrationen durch folgende Gleichung verbunden sind: $C_1 \cdot h_1 = C_2 h_2$.

Bei colorimetrischen Arbeiten ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Das der Farbe der zu untersuchenden Lösung gleichartige Licht ist während der Messung möglichst auszuschalten. Man verwendet Lichtfilter, die zu der zu untersuchenden Substanz annähernd komplementär gefärbt sind.

2. Die Temperatur der zu untersuchenden und der Vergleichslösung soll innerhalb 3° die gleiche sein.

3. Trübe Lösungen sind zu filtrieren. Um Adsorptionserscheinungen durch die Filtersubstanz auszuschalten, soll die Vergleichslösung ebenfalls in gleicher Weise filtriert werden.

4. Nach Möglichkeit sind an Stelle der oft nicht besonders haltbaren Vergleichslösung Farbgläser geeigneter Färbung anzuwenden.

Gefärbte Gase lassen sich in gleicher Weise wie gefärbte Flüssigkeiten colorimetrisch untersuchen. Zum Vergleich dienen mit bestimmter Gaskonzentration gefüllte, plangeschliffene Glasröhren von bestimmter Länge, welche axial betrachtet werden.

---

[1]) Vgl. G. u. H. Krüß, Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse. F. Löwe in Stählers, Handb. d. Arbeitsmethoden in d. anorgan. Chemie, Bd. II, I. Hälfte 1919, woraus die folgenden Ausführungen entnommen sind. Daselbst auch eine Zusammenstellung der bisher angewandten, colorimetrischen Bestimmungsmethoden. Sie erstrecken sich auf die Ermittlung von: Ammoniak, Chlorion, Cyanwasserstoffsäure, Ferrijon, Gold, Kaliumbichromat und Kaliumchromat, Kohlenstoff im Eisen, Kupfer, Mangan, Nickelsulfat, Salicylsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure (s. o.), Schwefel im Eisen, Titan, Vanadium, Wismutjodid.

A. Colorimeter mit unveränderlicher Schichtdicke.

Für Kohlenstoffbestimmung im Stahl, dann für Ammoniakbestimmung nach Neßler usw. vergleicht man die zu untersuchende Lösung mit abgestuften Vergleichsfarben, die bekannten Gehalten entsprechen. Entweder man vergleicht die gegen eine Milchglasscheibe zu betrachtenden, gefüllten Glasrohre in der Richtung eines Durchmessers oder besser, indem man durch die gleich hoch gefüllten Glasrohre von oben her axial durchsieht. Zweckmäßig werden die Röhren durch einen Spiegel von unten her beleuchtet, oder gegen eine schräg gestellte, hellbeleuchtete weiße Fläche gerichtet. Die erzielbare Meßgenauigkeit ist nicht sonderlich groß.

B. Colorimeter mit veränderlicher Schichtdicke.

1. Das Colorimeter von Wolff besitzt zwei oben offene, mit Millimetereinteilung versehene Standzylinder mit ebenen Bodenflächen und seitlichem Abflußhahn (Fig. 120).

Das Licht wird von einer Spiegelplatte durch die beiden Flüssigkeitsgefäße durchgeworfen und die Strahlenbündel mittels zweier Rhomboederprismen neben-

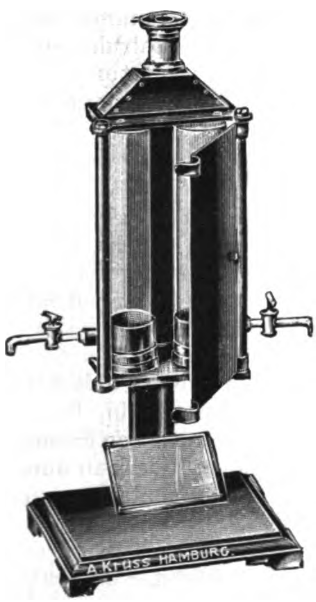


Fig. 120. Colorimeter von Wolff.

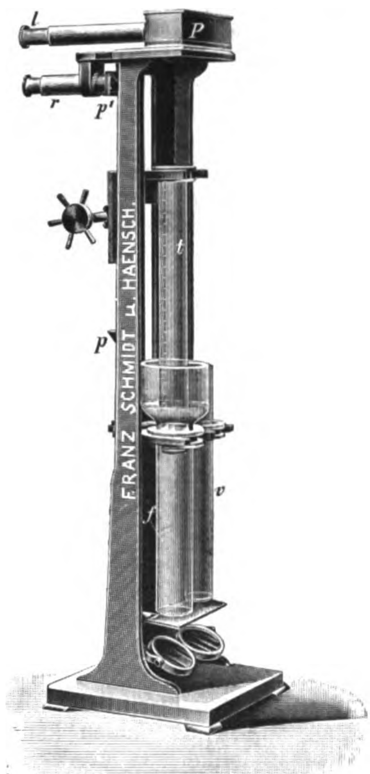


Fig. 121. Tauchcolorimeter.

einandergebracht. Man betrachtet durch ein Okular und läßt von der dunkleren Lösung so lange ablaufen, bis beide Felder im Okular gleich

hell erscheinen. An den Gefäßen wird die Flüssigkeitsschichtdicke abgelesen und das Verhältnis der Konzentrationen ermittelt.

2. Die Tauchcolorimeter von Dubosq und Stammer (geliefert von Schmidt und Haensch, Berlin und A. Krüß, Hamburg). Bei den Tauchcolorimetern wird die Höhe der Flüssigkeitssäule durch Eintauchen eines leeren Glaszylinders mit ebenem Boden von einer maximalen Höhe bis zum Werte null verringert. Die Vergleichsfarbe wird entweder durch ein, in gleicher Weise in der Schichtdicke veränderbares Tauchcolorimeter, oder durch einen einfachen Hohlzylinder, oder durch feste Farbfilter gebildet.

Fig. 121 gibt ein modernes Tauchcolorimeter wieder. Es ist mit Farbfilter versehen, besitzt daher nur ein Rohr mit veränderbarer Schichtdicke. Beim oberen Okular *l* wird das Gesichtsfeld, das durch einen Lummer-Brodhuhnschen Würfel erzeugt wird, beobachtet, beim unteren Okular *r* wird die Dicke der veränderlichen Flüssigkeitsschicht abgelesen. Die Tauchcolorimeter besitzen vor dem Wolffschen Instrumente den Vorteil, daß ohne Umgießen beliebig viele Ablesungen gemacht werden können.

3. Andere Colorimeter-Konstruktionen. Für die Bestimmung des Trübungsgrades hat König (Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußmittel, 3, 1. Teil, 132) ein „Diaphanometer" genanntes Instrument angegeben.

Sehr genaue Bestimmungen lassen sich mit dem Polarisations-Colorimeter von G. und H. Krüß (bei A. Krüß, Hamburg) vornehmen. Mit keilförmiger Flüssigkeitsschicht sind die Konstruktionen von Gallenkamp (bei Hans Heele, Berlin) und von Autenrieth und Königsberger (bei F. Hellige & Co., Freiburg i. B.) ausgerüstet.

IX. Berechnung der Analysen.

Für technische Laboratorien ist noch weit mehr als für wissenschaftliche jede Abkürzung der Rechnungen willkommen, um so mehr, wenn sie zugleich zur Vermeidung von Irrtümern beiträgt. Die Anwendung von vierstelligen Logarithmen ist für die meisten Fälle nicht ausreichend, da ja hier die vierte Stelle schon unsicher ist; fünfstellige reichen für fast alle Fälle aus. Von vielen vorgezogen werden Rechentafeln, welche direkt Produkte mehrstelliger Zahlen angeben, wie die alten Crellschen oder von neueren z. B. diejenigen von Zimmermann (Berlin, Ernst und Sohn). Noch bequemer sind speziell für chemische Zwecke berechnete Tafeln, wie sie z. B. im „Fresenius" und als besonderes Werk in ausgedehnterer Form in Kohlmann und Frerichs, Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse zu finden sind.

Am meisten empfehlen kann man die Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker von Küster-Thiel die in kompendiösester und entsprechend übersichtlicher und billiger Form fast alles vereinigen, was der Chemiker für analytische Zwecke braucht. Von Tisza (Chem. Ztg. 32, 392; 1908), Fornet (Chem. Ztg. 34, 447; 1910) und Kremann (Chemisches Rechnen" in Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorgan. Chem., herausgeg. von Stähler, Bd. III, S. 1502) angegebene Rechen-

schieber zum Gebrauche in chemischen Laboratorien werden in vielen Fällen gute Dienste leisten. (Zu beziehen bei Schleicher und Schüll, Düren, sowie bei Wagner und Munz, München.)

Natürlich reichen die veröffentlichten Tafeln für viele Spezialzwecke nicht aus, und man wird sich dann solche selbst konstruieren müssen. Sehr gute Dienste leistet es schon, wenn man die Vielfachen eines oder mehrerer, häufig gebrauchter Reduktionsfaktoren von 1—10 vor seinem Schreibplatze fixiert, wie z. B. die in diesem Werke im Abschnitt „Schwefelsäure" (auch die S. 181) gegebenen Faktoren beim Gebrauche des Nitrometers. Graphische Tabellen kürzen ebenfalls wesentlich die Arbeitszeit und lassen Rechenfehler vermeiden (Hofsäß, Journ. f. Gasbel. 58, 49; 1915, sowie S. 180). Besonders zweckmäßige Ergebnisse können mit der Methode der fluchtrechten Punkte (s. Pirani, Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik) erhalten werden (vgl. Wa. Ostwald, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 359; 1919 und dessen „Beiträge zur graphischen Feuerungstechnik" 1920), ferner Schwerdt und Loebe, Chem. Ztg. 44, 818; 1920, sowie die Fluchtlinientafel des Anhanges. Die Stugra, Zentralstelle für graphische Berechnungstafeln, Berlin-Waidmannslust, fertigt graphische Tabellen für alle gewünschten Zwecke an.

Sowohl bei wissenschaftlichen, wie bei technischen Analysen ist es allgemeine Regel, die Berechnung bis auf eine, aber nur eine Stelle weiter als diejenige, welche man für sicher halten kann, auszudehnen. Wenn es eine Methode gestattet, Zehntelprozente mit Sicherheit zu bestimmen, so dürfen wir bei der Aufstellung der Resultate nie mehr, als die zweite Dezimalstelle der Prozente angeben. Für gewisse Zwecke darf sogar dies nicht geschehen, um die kaufmännischen Beamten nicht zu verwirren; wenn z. B. ein Erz nach ganzen Prozenten eines Bestandteiles bezahlt wird, so wird man bei dem Analysenbericht oft eben nur ganze Prozente angeben, höchstens aber Viertel oder Zehntel. (Genaueres hierüber s. bei Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Physik und Ostwald-Luther, Physik.-Chem. Messungen.)

Selbstverständlich dürfen wir hier nicht zwei, ganz verschiedene Fälle miteinander verwechseln. Wo wir den Hauptbestandteil einer Substanz zu ermitteln haben, der vielleicht 50, 80 oder 90% derselben ausmacht, da werden wir so gut, wie nie über die zweite Dezimale der Prozente hinausgehen können, denn selbst die erste wird nur ausnahmsweise sicher zu ermitteln sein. Auch in den meisten anderen Fällen wird es nutzlos oder geradezu irreführend sein, mehr als zwei Dezimalstellen der Prozente anzugeben. Wo es sich aber um Ermittlung eines nur in ganz geringen Mengen vorkommenden Bestandteiles handelt, z. B. Gold in einem Quarze oder Phosphor in Stahl oder Ammoniak in Trinkwasser usw., da werden Hundertstel oder selbst Tausendstel von Prozent der Ursubstanz anzuführen sein, wenn unsere Methoden eben gestatten, dies zu bestimmen, und wenn es zugleich auf so geringe Mengen ankommt.

Im nachfolgenden ist ein aus „Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker" entnommener Auszug über Fehlerrechnung wiedergegeben, der für viele Zwecke vorteilhaft benützt werden kann.

Fehlerrechnung.

Wenn n Messungen derselben Größe die Ergebnisse m_1, m_2 usw. geliefert haben, und alle Einzelmessungen untereinander gleichwertig sind, so daß keine einen Vorzug vor den übrigen verdient, so ist der wahrscheinlichste Wert der gemessenen Größe:

der Mittelwert, $M = \frac{m_1 + m_2 + \ldots . m_n}{n}$ (arithmetisches Mittel).

Die Abweichungen der einzelnen Messungsergebnisse von diesem Mittelwege heißen:

die Einzelfehler, $f_1 = M - m_1$; $f_2 = M - m_2$ usw.

(diese sind teils positiv, teils negativ).

Summe der Fehlerquadrate: $\Sigma (f^2) = f_1^2 + f_2^2 + \ldots . fn^2$

(alle Fehlerquadrate sind natürlich positiv).

Dann ist

der mittlere Fehler der Einzelmessung, $f_m = \sqrt{\frac{\Sigma (f^2)}{n - 1}}$,

der mittlere Fehler des Mittelwertes, $F_m = \sqrt{\frac{\Sigma (f^2)}{n (n - 1)}}$.

der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung,

$f_w = 0{,}6745 \cdot f_m \approx 2/3 \cdot f_m{}^1$,

der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes,

$F_w = 0{,}6745 \cdot F_m \approx 2/3 \cdot F_m$.

Darstellung des Endergebnisses E:

$E_m = M \pm F_m$ (Endergebnis ist: M mit einem mittleren Fehler von $\pm F_m$) oder $E_w = M \pm F_w$ (Endergebnis ist: M mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm F_w$). Die gebräuchlichere Darstellung ist die durch E_m.

Die vorstehenden Festsetzungen gelten nur für die zufälligen Fehler, die das Einzelergebnis bald zu groß, bald zu klein erscheinen lassen, nicht aber für die durch bestimmte, immer in demselben Sinne wirksame Mängel der Meßmethode bedingten, einseitigen methodischen Fehler und ebensowenig für die in der etwaigen Neigung des Beobachters, immer in demselben Sinne etwas falsch zu messen, begründeten persönlichen Fehler. Die letztgenannten beiden Fehlerquellen müssen in geeigneter Weise unschädlich gemacht werden.

Wenn einzelnen Messungsergebnissen gegenüber den übrigen ein abweichendes, größeres oder kleineres „Gewicht" beigelegt werden muß, weil ihre Zuverlässigkeit aus triftigen Gründen (strenge Kritik!) größer oder geringer erscheint, so ist das betreffende Einzelergebnis bei der Mittelbildung und ebenso bei der Berechnung des Fehlerquadrats mit einem Faktor p, der das „Gewicht" darstellt, multipliziert einzusetzen. Dementsprechend ist dann auch anstatt n die Summe aller Werte p, also der Ausdruck $\Sigma (p) = p_1 + p_2 \ldots . p_n$, einzuführen, wobei für Ergebnisse „normalen" Gewichtes $p = 1$ gilt (s. a. Moser, Zeitschr. für anal. Chem. 59, 1; 1920).

Anhang:

Die zur Zeit gültigen Atomgewichte sowie deren Logarithmen finden sich in Tabelle XIV. Die vom Maßeinheitenausschuß der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie empfohlenen Maßeinheiten und Formelzeichen sind in den Tabellen des Anhanges wiedergegeben.

Tafel XIV.

Atomgewichte 1921.

(bezogen auf O = 16).

			log				log
Aluminium .	Al	27,1	1,43 297	Neon . . .	Ne	20,2	1,30 535
Antimon . .	Sb	120,2	2,07 990	Nickel . . .	Ni	58,68	1,76 849
Argon . . .	Ar	39,88	1,60 076	Niobium . .	Nb	93,5	1,97 081
Arsen . . .	As	74,96	1,87 483	Niton . . .	Nt	222,4	2,34 713
Barium . .	Ba	137,37	2,13 789	Osmium . .	Os	190,9	2,28 081
Beryllium .	Be	9,1	0,95 904	Palladium .	Pd	106,7	1,02 816
Blei	Pb	207,20	2,31 639	Phosphor . .	P	31,04	1,49 192
Bor	B	11,0	1,04 139	Platin . . .	Pt	195,2	2,29 048
Brom . . .	Br	79,92	1,90 266	Praseodym .	Pr	140,9	2,14 891
Cadmium . .	Cd	112,40	2,05 077	Quecksilber .	Hg	200,6	2,30 233
Caesium . .	Cs	132,81	2,12 323	Radium . .	Ra	226,0	2,35 411
Calcium . .	Ca	40,07	1,60 282	Rhodium . .	Rh	102,9	2,01 242
Cerium . . .	Ce	140,25	2,14 690	Rubidium . .	Rb	85,45	1,93 171
Chlor . . .	Cl	35,46	1,54 974	Ruthenium .	Ru	101,7	2,00 732
Chrom . . .	Cr	52,0	1,71 600	Samarium .	Sm	150,4	2,17 725
Dysprosium .	Dy	162,5	2,21 085	Sauerstoff .	O	16,00	1,20 412
Eisen	Fe	55,84	1,74 695	Scandium .	Sc	45,1	1,65 418
Erbium . .	Er	167,7	2,22 453	Schwefel . .	S	32,06	1,50 596
Europium . .	Eu	152,0	2,18 184	Selen . . .	Se	79,2	1,89 873
Fluor	F	19,0	1,27 875	Silber . . .	Ag	107,88	2,03 294
Gadolinium .	Gd	157,3	2,19 673	Silicium . .	Si	28,3	1,45 179
Gallium . .	Ga	69,9	1,84 448	Stickstoff .	N	14,01	1,14 644
Germanium .	Ge	72,5	1,86 034	Strontium .	Sr	87,63	1,94 265
Gold	Au	197,2	2,29 491	Tantal . . .	Ta	181,5	2,25 888
Helium . .	He	4,00	0,60 206	Tellur . . .	Te	127,5	2,10 551
Holmium . .	Ho	163,5	2,21 352	Terbium . .	Tb	159,2	2,20 194
Indium . .	In	114,8	2,05 994	Thallium . .	Tl	204,0	2,30 963
Iridium . .	Ir	193,1	2,28 578	Thor	Th	232,4	2,36 624
Jod	J	126,92	2,10 353	Thulium . .	Tu	168,5	2,22 660
Kalium . .	K	39,10	1,59 218	Titan	Ti	48,1	1,68 215
Kobalt . . .	Co	58,97	1,77 063	Uran . . .	U	238,2	2,37 694
Kohlenstoff .	C	12,005	1,07 936	Vanadin . .	V	51,0	1,70 757
Krypton . .	Kr	82,92	1,91 866	Wasserstoff .	H	1,008	0,00 346
Kupfer . . .	Cu	63,57	1,80 325	Wismut . .	Bi	208,0	2,31 806
Lanthan . .	La	139,0	2,14 301	Wolfram . .	W	184,0	2,26 482
Lithium . .	Li	6,94	0,84 136	Xenon . . .	X	130,2	2,11 461
Lutetium . .	Lu	175,0	2,24 304	Ytterbium .	Yb	173,5	2,23 930
Magnesium .	Mg	24,32	1,38 596	Yttrium . .	Y	88,7	1,94 792
Mangan . .	Mn	54,93	1,73 981	Zink	Zn	65,37	1,81 538
Molybdän .	Mo	96,0	1,98 227	Zinn	Sn	118,7	2,07 445
Natrium . .	Na	23,00	1,36 173	Zirkonium .	Zr	90,6	1,95 713
Neodymium	Nd	144,3	2,15 927				

Was die Darstellung der Analysenergebnisse betrifft, so sind am V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie 1903 folgende Sätze angenommen worden:

Es ist dringend erwünscht:

1. In allen Fällen bei Angabe der Analysenergebnisse hinter die Namen die Formeln zu setzen.

2. Unter dem Namen einer Säure nur diese selbst, nicht aber das Anhydrid, noch das Ion der Säure zu verstehen.

3. Bei der Berechnung von Metalloxyden und Säureanhydriden zu schreiben: Schwefelsäure (-anhydrid) SO_3 oder Schwefelsäure (berechnet als Anhydrid) SO_3.

Thiel (Chem. Ztg. **44**, 81, 256, 525; 1920; vgl. auch Bruhns, Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 204; 1906 und Chem. Ztg. **39**, 133, 845; 1915, s. a. Beyersdorfer, ebenda **44**, 884; 1920) versucht eine Vereinfachung der Darstellung der Analysenergebnisse durch Einführung von Werteinheiten zu erzielen.

Thiel faßt seine Vorschläge in folgender, ohne weiteres verständlicher Vergleichstabelle zusammen:

Begriff	Alte Bezeichnungsweise		Neue Bezeichnungsweise	
	Ausdruck	Zeichen	Ausdruck	Zeichen
Molekulargewicht	Molekulargewicht	M	Molekulargewicht	M
Äquivalentgewicht	Äquivalentgewicht	fehlt	Normalgewicht	N
Gramm-Molekel	Mol	„	Mol	gM
Gramm-Äquivalent	(Äqual)	„	Norm	gN
Milligramm-Molekel	Millimol	„	Millimol	mgM
Milligramm-Äquivalent	(Milliäqual)	„	Millinorm	mgN
Konz.: Mol/Liter	molekularnormal	m-n	molar	m
Konz.: g-Äqu./Liter	(äquiv.-) normal	n	normal	n

Spezieller Teil

Technische Gasanalyse.

Von

Prof. Ing. Dr. **Ernst Berl**[1]).

Untersuchung von Heiz- und Verbrennungsgasen.

A. Allgemeines[2]).

1 kg Brennstoff von der Zusammensetzung Kohlenstoff = c, Wasserstoff = h, Sauerstoff = o, Wasser = w in Gewichtsteilen braucht zu seiner vollkommenen Verbrennung an Sauerstoff[3]) mindestens:

$$S_{min} = \frac{1}{12}\left[c + 3\left(h - \frac{o}{8}\right)\right] \text{ in Mol.}$$

Dieser Wert ist mit 24,4 oder 22,4 zu multiplizieren, um die Sauerstoffmenge in cbm von 15° und 1 Atm. oder in cbm von 0° und 760 mm zu erhalten[4]).

An Luft ist der $\frac{1}{0{,}21}$ (4,76)-fache Betrag nötig.

$$L_{min} = 8{,}9\left[c + 3\left(h - \frac{o}{8}\right)\right] \text{ in cbm von } 0^0 \text{ und 760 mm.}$$

$$L_{min} = 9{,}7\left[c + 3\left(h - \frac{o}{8}\right)\right] \text{ in cbm von } 15^0 \text{ und 1 Atm.,}$$

1) Vgl. Fußnote S. 3.

2) Hauptsächlich nach Hütte und Wa. Ostwald, „Stahl und Eisen", **40**, 546; 1920.

3) Zusammensetzung der Luft:

	Gew.-Teile	Raumteile	
Sauerstoff, O_2	23,1	20,90	rd. 21
Stickstoff, N_2	75,55	78,31	rd. 79
Argon, Ar	1,3	0,94	
Kohlendioxyd CO_2	0,05	0,03	

Dazu kommt noch der nach Temperatur und Feuchtigkeitsgrad sehr verschiedene Wasserdampfgehalt. Größenordnung etwa 10 g für 1 cbm Luft.

4) Volumangaben bei 0° und 760 mm sind in solche bei 15° und 1 Atm. durch Multiplikation mit dem Faktor 1,0893 (log = 0,03714), Angaben bei 15° und 1 Atm. in solche bei 0° und 760 mm durch Multiplikation mit 0,91804 (log = 0,96286 − 1) umzuwandeln.

In der Praxis wird stets mehr Luft zugeführt, als für die Verbrennung nötig. Das Verhältnis $\lambda = \frac{L}{L_{min}}$ der zugeführten zur Mindestluftmenge nennt man den **Luftüberschuß**. Der **Luftfaktor L** bezeichnet das Verhältnis: $\frac{\text{theoretisch notwendige Luftmenge}}{\text{praktisch verwendete Luftmenge}}$.

Verbrennungsgleichungen:

(Alle Raumeinheiten sind auf 0° und 760 mm bezogen.)

$$\left.\begin{matrix}12\ \text{kg} = \\ 1\ \text{Mol.}\end{matrix}\right\}\ C + 1\ \text{Mol.}\ O_2 = 1\ \text{Mol.}\ CO_2 + 97700\ \text{W.E.},$$

$$0{,}536\ \text{kg}\ C + 1\ \text{cbm}\ O_2 = 1\ \text{cbm}\ CO_2 + 4360\ \text{W.E.},$$

$$\left.\begin{matrix}12\ \text{kg} = \\ 1\ \text{Mol.}\end{matrix}\right\}\ C + \frac{1}{2}\ \text{Mol.}\ O_2 = 1\ \text{Mol.}\ CO + 29300\ \text{W.E.},$$

$$0{,}536\ \text{kg}\ C + \frac{1}{2}\ \text{cbm}\ O_2 = 1\ \text{cbm}\ CO + 1310\ \text{W.E.},$$

$$\left.\begin{matrix}28\ \text{kg} = \\ 1\ \text{Mol.}\end{matrix}\right\}\ CO + \frac{1}{2}\ \text{Mol.}\ O_2 = 1\ \text{Mol.}\ CO_2 + 68400\ \text{W.E.},$$

$$\left.\begin{matrix}1{,}250\ \text{kg} \\ \text{oder}\ 1\ \text{cbm}\end{matrix}\right\}\ CO + \frac{1}{2}\ \text{cbm}\ O_2 = 1\ \text{cbm}\ CO_2 + 3050\ \text{W.E.},$$

$$\left.\begin{matrix}2\ \text{kg} = \\ 1\ \text{Mol.}\end{matrix}\right\}\ H_2 + \frac{1}{2}\ \text{Mol.}\ O_2 = 1\ \text{Mol.}\ H_2O\ \text{flüssig} + 68200\ \text{W.E.},$$

$$\left.\begin{matrix}2\ \text{kg} = \\ 1\ \text{Mol.}\end{matrix}\right\}\ H_2 + \frac{1}{2}\ \text{Mol.}\ O_2 = 1\ \text{Mol.}\ H_2O\ \text{Dampf} + 57400\ \text{W.E.},$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}0900\ \text{kg} \\ \text{oder}\ 1\ \text{cbm}\end{matrix}\right\}\ H_2 + \frac{1}{2}\ \text{cbm}\ O_2 = 1\ \text{cbm}\ H_2O\ \text{flüssig} + 3040\ \text{W.E.},$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}0900\ \text{kg} \\ \text{oder}\ 1\ \text{cbm}\end{matrix}\right\}\ H_2 + \frac{1}{2}\ \text{cbm}\ O_2 = 1\ \text{cbm}\ H_2O\ \text{Dampf} + 2560\ \text{W.E.}$$

1 kg Brennstoff gibt Verbrennungserzeugnisse:

in Mol.: $CO_2 = \frac{c}{12}$, $H_2O = \frac{h}{2} + \frac{w}{18}$;

in cbm:

bei 0° und 760 mm: $CO_2 = 1{,}865\,c$, $H_2O = 11{,}2\,h + 1{,}243\,w$;

bei 15° und 1 Atm.: $CO_2 = 2{,}035\,c$, $H_2O = 12{,}2\,h + 1{,}355\,w$.

Außerdem enthalten die Verbrennungsgase den Stickstoff der Luft und den überschüssigen Sauerstoff, und zwar beträgt für 1 kg Brennstoff in Kubikmetern:

$$O_2 = 0{,}21\ L_{min}\ (\lambda - 1)$$
$$N_2 = 0{,}79\ L_{min} \cdot \lambda$$
$$O_2 + N_2 = L_{min}\ (\lambda - 0{,}21)$$

Das Verhältnis der Menge der trockenen Rauchgase (ohne Wasser) zu der zugeführten Luftmenge beträgt, wenn wir

$$\frac{h - \frac{0}{8}}{c} = \frac{h \text{ disponibel}}{c} = a$$

setzen:

$$\frac{\text{Rauchgase}}{\text{Luft}} = 1 - \frac{0{,}21}{\lambda}\left(\frac{a}{a+1}\right).$$

Die Zusammensetzung der trockenen Rauchgase nach Raumteilen beträgt bei vollkommener Verbrennung

$$CO_2 = \frac{21}{\lambda + 3(\lambda - 0{,}21)\,a}; \quad CO_2 + O_2 = 21\,\frac{\lambda + 3(\lambda - 1)\,a}{\lambda + 3(\lambda - 0{,}21)\,a};$$

$$O_2 = \frac{21(\lambda - 1)(1 + 3a)}{\lambda + 3(\lambda - 0{,}21)\,a}; \quad N_2 = \frac{79\lambda(1 + 3a)}{\lambda + 3(\lambda - 0{,}21)\,a}.$$

Für einen Brennstoff, der nur Kohlenstoff enthält, beträgt der $CO_2 + O_2$-Gehalt der Rauchgase stets 21 Raumteile; je mehr Wasserstoff der Brennstoff enthält, desto mehr sinkt der $CO_2 + O_2$-Gehalt. Fig. 1 (nach Bunte) gibt eine graphische Darstellung der Zusammensetzung der Verbrennungsgase verschiedener Brennstoffe [1]).

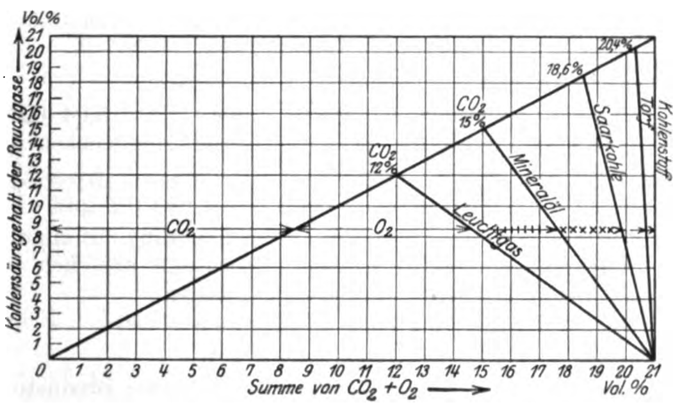


Fig. 1.

Der Kohlendioxydgehalt der Rauchgase hängt in erster Linie vom Luftüberschusse ab; für Brennstoffe, die nur Kohlenstoff enthalten (Koks), beträgt der CO_2-Gehalt in den Rauchgasen: $CO_2 = \frac{21}{\lambda}$.

Die zur vollkommenen Verbrennung von festen Brennstoffen erforderliche Luftmenge schwankt in weiten Grenzen; in dem von

[1]) Sehr übersichtlich werden die Verhältnisse bei der Brennstoffverbrennung durch graphische Darstellung (vgl. hierzu Wa. Ostwald, Stahl und Eisen **39**, 625; 1919, ferner dessen „Graphische Feuerungstechnik" und Meyer, Stahl und Eisen **40**, 605; 1920).

G. de Grahl[1]) durchgeführten 24stündigen Versuch an einem mit Braunkohlenbriketts geheizten Versuchskessel war der mittlere Luftüberschuß 81 %; erst bei 200 % Luftüberschuß konnten Rauchgase erzielt werden, welche frei von noch brennbaren Gasen gewesen sind (s. V. Haßreidter, Metall und Erz 15, 397; 1918). Bei Gasfeuerungen erniedrigt sich der Luftüberschuß auf 15—20 %. In Automobilmotoren tritt vielfach unvollständige Verbrennung ein. Die Auspuffgase enthalten oft über 10 % CO.

Bei vollständiger Verbrennung läßt sich aus dem durch Analyse bestimmten Kohlendioxydgehalt der Rauchgase bei bekannter Zusammensetzung des Brennstoffes der Luftüberschuß berechnen; es ist:

$$\lambda = 0{,}21 \cdot \frac{\frac{100}{CO_2} + 3a}{1 + 3a}$$

oder bei unbekannter Zusammensetzung, wenn außer dem Kohlendioxyd noch der Sauerstoff bestimmt wird:

$$\lambda = 1 + \frac{0{,}79}{0{,}21 \cdot \frac{100 - CO_2}{O_2} - 1}.$$

Wenn der Kohlenstoff nicht vollständig zu CO_2, sondern zum Teil zu Kohlenoxyd verbrennt, so bedeutet dies einen Verlust für die Feuerung, der sich wie folgt berechnet: Verlust durch unvollkommenes

$$\text{Verbrennen} = \frac{\text{Heizwert des gebildeten Kohlenoxyds}}{\text{Heizwert des Brennstoffes}} = \frac{\frac{CO}{CO_2 + CO}}{5{,}04\,(0{,}285 + a)}.$$

CO_2 und CO bedeuten die Raumteile dieser Gase in den trockenen Rauchgasen.

Wärmeverlust durch die Verbrennungsgase.

Dadurch, daß die Verbrennungsgase einer Feuerung mit einer höheren als der Umgebungstemperatur in den Schornstein abziehen, entsteht ein Verlust. Dieser Schornsteinverlust ist gleich:

$$\frac{\text{Wärmeinhalt der abziehenden Gase}}{\text{Heizwert des Brennstoffes}}.$$

In der folgenden Tafel sind Beispiele für typische Brennstoffe, verschiedene Abgastemperaturen und verschiedenen Luftüberschuß gerechnet. Als Umgebungstemperatur ist 20° angenommen (vgl. Winkelmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 212; 1914).

Ergibt die Abgasanalyse an Kohlendioxyd CO_2 %, an Kohlenoxyd CO %, an Sauerstoff O_2 %, an Stickstoff N_2 %, so ergibt sich der prozentische Luftüberschuß nach $100 \cdot \frac{O_2 - \frac{CO}{2}}{CO_2 + CO}$ und die Prozente des halbverbrannten (zu Kohlenoxyd) Kohlenstoffs $100 \cdot \frac{CO}{CO_2 + CO}$.

[1]) Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe. Oldenbourg, Berlin und München 1915, S. 117.

Wärmeverluste bei verschiedenen Abgastemperaturen („Hütte“).

Vielfaches der theoretischen Luftmenge	CO_2-Gehalt der Heizgase aus der Analyse Vol-%	Verbrennungs-Temperatur °C	Wärmeverlust in Prozenten des Heizwertes für eine Abgastemperatur von °C 500	400	300	200	100
		Kohlenstoff. Heizwert = 8140 Cal.					
1,0	21,0	2330	18,1	14,2	10,3	6,6	2,9
1,25	16,7	1965	22,2	17,5	12,7	8,1	3,6
1,5	13,9	1690	26,3	20,7	15,1	9,6	4,2
2,0	10,5	1340	34,6	27,3	19,9	12,7	5,5
2,5	8,4	1105	42,8	33,8	24,7	15,8	6,8
3,0	7,0	945	51,1	40,3	29,5	18,8	8,2
Steinkohle.	75% C, 5% H_2, 3% H_2O.	Unterer Heizwert = 7500 Cal.					
1,0	18,1	2185	19,3	15,1	11,0	7,0	3,1
1,25	14,4	1855	23,6	18,4	13,4	8,5	3,8
1,5	12,0	1620	27,8	21,7	15,8	10,1	4,5
2,0	8,9	1285	36,3	28,4	20,7	13,1	5,8
2,5	7,1	1065	44,8	35,1	25,5	16,3	7,2
3,0	5,9	910	53,4	41,9	30,4	19,4	8,6
Braunkohle.	40% C, 3% H_2, 36% H_2O.	Unterer Heizwert = 3600 Cal.					
1,0	—	1920	23,1	18,3	13,6	8,9	4,5
1,5	—	1450	32,3	25,6	19,0	12,5	6,2
2,0		1170	41,4	32,8	24,4	16,1	8,0
2,5		980	50,5	40,1	29,8	19,7	9,8
3,0		850	59,6	47,3	35,2	23,2	11,3
Gichtgas.	3% H_2 + 29% CO + 8% CO_2 + 60% N_2.	Unterer Heizwert = 880 Cal.					
1,0	23,6	1595	27,9	21,8	15,8	10,1	4,4
1,5	19,0	1350	33,9	26,5	19,2	12,2	5,3
2,0	15,9	1170	39,9	31,2	22,7	14,4	6,3
2,5	13,7	1040	45,9	35,8	26,1	16,6	7,2
3,0	12,1	930	51,8	40,1	29,5	18,7	8,2

Der Sauerstoffüberschuß (Menge des Sauerstoffs, die über die zur Verbrennung alles im Rauchgase vorhandenen Kohlenoxyds hinaus vorhanden) ist $O_2 - \frac{CO}{2}$.

Nach dieser von Wa. Ostwald herrührenden Betrachtungsweise ist zur Beurteilung der Rauchgaskontrolle bei unvollständiger Verbrennung (wenn, wie in den meisten Fällen die Zusammensetzung des Brennstoffes nicht bekannt ist) neben der Kohlendioxyd- und Sauerstoffbestimmung eine Kohlenoxydbestimmung durchzuführen. Aus den Zahlen für den prozentischen Luftüberschuß und für den halbverbrannten Kohlenstoff (Kohlenoxyd im Rauchgas) lassen sich die für den Betrieb erforderlichen Maßnahmen ableiten.

Folgende Tabelle enthält die wichtigsten Angaben über Verbrennung von Gasen und Gasgemischen.

Tafel XV.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen (teilweise aus „Hütte").

		Molekulargewicht	Dichte, bezogen auf Luft	Zur Verbrennung von 1 cbm nötiger Sauerstoff, cbm	Zur Verbrennung von 1 cbm nötige Luft, cbm	Raumverminderung b. d. Verbrennung von 1 cbm Gas	Gebildetes Wasser für 1 cbm Gas von 0° und 760 mm in kg	Oberer Heizwert für 1 kg Gas	Unterer Heizwert für 1 kg Gas	Oberer Heizwert für 1 cbm Gas von 0° und 760 mm	Unterer Heizwert für 1 cbm Gas von 0° und 760 mm	Gewicht von 1 cbm bei 0° und 760 mm in kg	Unterer Heizwert für 1 cbm brennbares Luftgemisch mit theoretischem Sauerstoffgehalt bei 0° und 760 mm
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
Kohlenoxyd	CO	28	0,97	0,5	2,38	0,5	0	2440	2440	3050	3050	1,251	905
Wasserstoff	H_2	2	0,07	0,5	2,38	0,5	0,81	34100	28700	3050	2580	0,09	765
Methan	CH_4	16	0,554	2	9,52	0	1,60	13250	11900	9500	8530	0,717	812
Äthan	C_2H_6	30	1,035	3,5	16,7	— 0,5	2,41	12350	11300	16600	15200	1,356	861
Propan	C_3H_8	44	1,52	5	23,8	— 1	3,22	12000	11050	23600	21800	1,965	885
Butan	C_4H_{10}	58	2,00	6,5	31,0	— 1,5	4,02	11800	10900	30600	28200	2,585	885
Äthylen	C_2H_4	28	0,965	3	14,3	0	1,60	12000	11250	15000	14100	1,261	926
Propylen	C_3H_6	42	1,45	4,5	21,4	— 0,5	2,41	11850	11100	22200	20800	1,874	926
Butylen	C_4H_8	56	1,935	6	28,6	— 1	3,22	11600	10870	29000	27100	2,501	916
Acetylen	C_2H_2	26	0,90	2,5	11,9	0,5	0,81	12000	11600	14000	13500	1,179	1050
Leuchtgas		12,58	0,434	1,10	5,21	0,275	0,99	9960	8900	5600	5000	0,56	800
Wassergas		15,66	0,54	0,45	2,15	0,45	0,402	3930	3580	2740	2510	0,70	790
Generatorgas		24,25	0,84	0,21	1,00	0,21	0,145	1180	1100	1280	1200	1,08	800
Gichtgas		28,48	0,98	0,16	0,76	0,16	0,024	768	757	976	963	1,27	530

Mittlere Gaszusammensetzung in Volumenprozenten für:

Leuchtgas: 10 CO, 45 H_2, 3 CO_2, 3 N_2, 35 CH_4, 4 C_2H_4. | Generatorgas: 24 CO, 18 H_2, 6 CO_2, 52 N_2.
Wassergas: 40 CO, 50 H_2, 4 CO_2, 6 N_2. | Gichtgas: 27 CO, 2 H_2, 6 CO_2, 65 N_2.

Um die in Spalte f, i, k und m angegebenen Werte auf 15° und 1 Atm. umzurechnen, sind die dort verzeichneten Zahlen mit dem Faktor 0,918 zu multiplizieren.

B. Probenahme [1]).

Bei der Entnahme der Gasprobe wird man die Entnahmestelle berücksichtigen. Abgase wird man nach Winkler noch vor dem Eintritt in den Schornstein entnehmen, weil in diesem durch Nebenluft eine Verdünnung der Gase eintreten kann. Es kann dann der Fall eintreten, daß die Gase gleichzeitig Kohlenoxyd und Sauerstoff enthalten. Trotzdem im Feuerraum Luftmangel herrschte, wodurch Kohlenoxyd gebildet wurde, ist nach erfolgter Abkühlung falsche Luft eingesogen worden, welche das Kohlenoxyd nicht mehr zu verbrennen vermochte. Man erhält bei ungeschickter Probeentnahme demnach ein ganz falsches Bild der Zusammensetzung der Rauchgase.

Nach Winkler wird man einen möglichst starken Gasstrom absaugen und durch ein T-Rohr einen schwachen Nebenstrom davon zur Analyse benutzen. Zum Ansaugen der Gasproben verwendet man Saugrohre, die bei der betreffenden Temperatur nicht in chemische Wechselwirkung mit dem Gase treten und die der Einwirkung der Temperatur widerstehen. Wenn möglich, verwendet man Saugrohre aus Glas, die chemisch indifferent sind und sich leicht reinigen lassen.

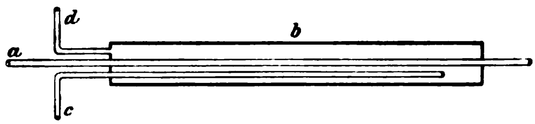


Fig. 2. Gasabsaugerohr nach Drehschmidt.

Für das Entnehmen von Gasproben aus heißen Räumen, dort wo Glas schmelzen würde, werden mit Vorteil Porzellanrohre angewendet. Deren Länge ist so zu bemessen, daß die Gase sich genügend abkühlen, bevor sie in die Weiterleitung, aus Glasrohr bestehend, eintreten. Der Nachteil der Porzellanrohre besteht darin, daß sie schroffen Temperaturwechsel nicht auszuhalten vermögen, sie müssen beim Einsetzen gut vorgewärmt werden, wenn sie nicht springen sollen. Diesen Nachteil besitzen Quarzrohre nicht, welche bis 1000° (s. S. 264) angewendet werden können. Bei höheren Temperaturen sind sie nicht mehr gasdicht. Unglasierte Tonrohre sind gasdurchlässig und daher nicht zu empfehlen. Die Rohre werden in die Öffnung des Gasbehälters eingesetzt und die Zwischenräume mit Lehm, Schamotte, Ton u. dgl. gut verstrichen.

In vielen Fällen werden Saugrohre aus Metall (Eisen, Kupfer, Silber, Platin) angewendet. Man wird immer die Möglichkeit, daß chemische Reaktionen zwischen Rohrmaterial und Gas vor sich gehen können, berücksichtigen müssen. Speziell bei Anwendung von Eisenrohren kann durch Rost usw. eine totale Änderung der Gaszusammensetzung herbeigeführt werden (Fischer, Dingl. polyt. Journ. 232, 528;

---

[1]) Die hier gegebenen Vorschriften dienen nicht nur für Heiz- und Verbrennungsgase, sondern größtenteils auch für andere Fälle der Gasanalyse.

1879). Man wird deshalb für möglichst gute Kühlung der Metallrohre zu sorgen haben, schon aus dem Grunde, damit die angesetzten Korke und Schläuche nicht verbrennen. Drehschmidt (s. Post, Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., S. 110) verwendet ein aus Kupfer gefertigtes Saugrohr *a* (Fig. 2), das 4—5 mm weit ist und in einen Kühler *b* eingesetzt ist, durch dessen Zuflußrohr *c* kaltes Wasser eintritt.

Treadwell (Quantitative Analyse, **1921,** S. 635) empfiehlt eine ähnliche, der St. Claire Devilleschen heißkalten Röhre nachgebildete Konstruktion des wassergekühlten, metallenen Saugrohres (Fig. 3). Das Kühlwasser tritt in raschem Strome bei *a* ein, und bei *b* aus, das Gas wird bei *c* entnommen.

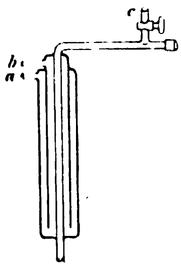


Fig. 3. Gasabsaugerohr nach Treadwell.

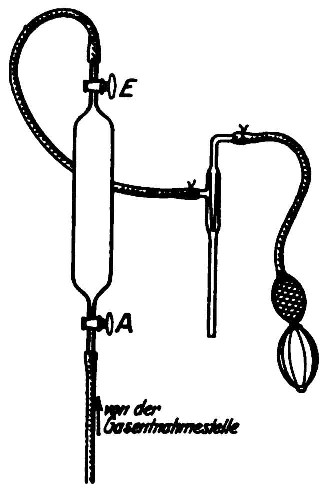


Fig. 4. Gasansaugeapparat nach Voigt.

Offerhaus (Journ. f. Gasbel. 53, 806; 1910) empfiehlt den Voigtschen Ansaugeapparat der Firma Fr. Hugershoff-Leipzig (Fig. 4). Mit Hilfe einer Luftstrahlpumpe wird die Pipette nach öfterem Durchspülen mit der Gasprobe gefüllt, erst Hahn *A*, dann Hahn *E* geschlossen und die Hähne mit geschmolzenem Paraffin überzogen.

Wilhelmi (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 870; 1911) evakuiert vollständig mit einer Quecksilberpumpe Glasgefäße, die durch sehr gut funktionierende Glashähne abgeschlossen sind, und läßt das zu untersuchende Gas in das evakuierte Glasgefäß einströmen.

C. Sammel-, Aufbewahrungs- und Transportgefäße für Gasproben.

Das längere Aufbewahren von Gasproben ist, wenn möglich, zu vermeiden und die Analyse des von der Entnahmestelle in den Untersuchungsapparat übergeführten Gases unverweilt vorzunehmen.

Kann man die Anwendung von Sperrwasser nicht umgehen [1]), so sind die Gasproben mit möglichst kleiner Berührungsfläche mit der

[1]) Neumann und Schneider (Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 128; 1920) haben einen Apparat zum Abmessen wasserlöslicher Gase (NH_3, C_2H_2, Cl_2 etc.) beschrieben.

Flüssigkeit zusammenzubringen, jedenfalls aber nicht durch das Sperrwasser zu leiten, weil sonst eine wesentliche Änderung in der Gaszusammensetzung erfolgt, da Wasser gegenüber den einzelnen Bestandteilen verschieden starke lösende Kraft besitzt.

Wenn die Gase behufs Aufbewahrung und Transport gesammelt werden müssen, so wird man nicht nur für völlig dichten Abschluß der Sammelgefäße sorgen, sondern auch dafür, daß eine Veränderung in der Gaszusammensetzung, z. B. durch Wasser im Gase oder im Gefäße, unmöglich eintreten kann. Sammelgefäße aus Kautschuk sind, auch wenn sie im Innern mit einer Fettschicht ausgekleidet werden, zu vermeiden, da Gase wie Wasserstoff und schweflige Säure durch die Hülle zu diffundieren vermögen.

Am sichersten sind Glasgefäße, welche man nach der Füllung zuschmilzt. Behufs Öffnung ritzt man die Capillaren mit einem Feilstrich vorsichtig an, schiebt Kautschukschläuche darüber, füllt diese mit Wasser oder einer anderen Sperrflüssigkeit, bricht nun die Capillaren innerhalb der Schläuche ab und verdrängt das Gas durch die Sperrflüssigkeit in die Gasbürette.

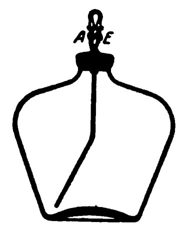


Fig. 5. Gassammelflasche.

In vielen Fällen wird das Zuschmelzen entbehrlich sein, indem man die Capillaren mit Gummischlauch, Drahtligaturen und Quetschhahn schließt oder durch gut eingeschliffene Glashähne in den Zu- und Ableitungsrohren für sicheren Gasabschluß sorgt. Für die Entnahme von Wetterproben aus Steinkohlengruben empfiehlt Winkler (Technische Gasanalyse S. 24) Sammelgefäße aus Zinkblech, bestehend aus einem 50 cm langen, 16 cm im Durchmesser haltenden Zylinder mit konischen Endverjüngungen von 5 cm Länge. Der Verschluß erfolgt beiderseits durch weiche Kautschukpfropfen. Zur Füllung wird das Gefäß mit Wasser gefüllt und das Ansaugen der Wetterluft durch dessen Ausfließen bewirkt.

Czakó (Dissertation Karlsruhe 1913) bedient sich bei der Probenahme von unter Überdruck stehenden trockenen Gase 40—60 l fassender Glasflaschen (Fig. 5). Bei der Probenahme wird das Gas bei *E* einströmen und bei *A* ausströmen gelassen. Nach erfolgter Durchspülung und Füllung der Glasflasche werden die Hähne geschlossen, wie in der Fig. 5 gezeigt, mit einem dickwandigen Schlauch verbunden und mit Paraffin vergossen.

Zum Sammeln größerer Mengen des bei der Analyse hochprozentiger Gase nicht absorbierbaren Gasrestes beschreiben Treadwell (Quant. Analyse, **1921,** S. 716), Franzen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **57,** 395; 1908) und Henrich (Zeitschr. f. angew. Chem. **23,** 444; 1910) einfache und zweckmäßige Vorrichtungen (s. bei „Verflüssigte und komprimierte Gase").

D. Absorptionskoeffizienten einiger Gase im Wasser.

Bei Gasanalysen ist die Löslichkeit von Gasen im Sperrwasser zu berücksichtigen (s. oben).

Die nachfolgende Tabelle enthält die von verschiedenen Forschern (s. Landolt-Börnstein-Roth, 4. Aufl., S. 596) ermittelten Absorptionskoeffizienten *a*. (*a* ist das von einem Volum Flüssigkeit bei der Temperatur t^0 aufgenommene Volum eines Gases (reduziert auf 0° und 760 mm), wenn der Partialdruck des Gases 760 mm beträgt.)

Löslichkeit von Gasen in Wasser.

Beobachter: W. = Winkler; B. u. B. = Bohr u. Bock; F. = Fauser; R. = Raoult; S. = Schönfeld.

	0°	10°	15°	20°	25°	30°	50°	100°
Sauerstoff (W.) . .	0,049	0,038	0,034	0,031	0,028	0,026	0,021	0,017
Wasserstoff (W.) . .	0,021	0,020	0,019	0,018	0,018	0,017	0,016	0,016
Stickstoff (B. u. B.)	0,024	0,020	0,018	0,016	0,015	0,014	0,011	0,010
Chlor (W.)	—	3,095	2,635	2,260	1,985	1,769	1,204	0,000
Kohlenoxyd (W.) . .	0,035	0,028	0,025	0,023	0,021	0,020	0,016	0,014
Kohlendioxyd (B. u. B.)	1,713	1,194	1,019	0,878	0,759	0,665	0,044	—
Schwefelwasserstoff (F.)	4,686	3,520	3,056	2,672	—	—	—	—
Ammoniak (R.). . .	1298,9	910,4	802,4	710,6	634,6	—	—	—
Schwefeldioxyd (S.)	79,789	56,65	47,28	39,37	32,79	27,16	—	—
Methan (W.)	0,056	0,042	0,037	0,033	0,030	0,028	0,021	0,017
Äthylen (W.) . . .	0,226	0,162	0,139	0,122	0,108	0,098	—	—
Propylen (W.) . . .	—	0,280	0,237	0,221	—	—	—	—
Acetylen (W.) . . .	1,73	1,31	1,15	1,03	0,93	0,84	—	—
Luft (W.)	0,029	0,023	0,020	0,019	0,017	0,016	0,013	0,011

Demnach löst Wasser besonders Ammoniak, Schwefeldioxyd und Chlor und ist bei Anwesenheit dieser Gase als Sperrflüssigkeit nicht zu verwenden. Auch für Kohlendioxyd, ferner Acetylen, Propylen und Äthylen ist das Lösungsvermögen beträchtlich, es empfiehlt sich daher, das Sperrwasser, welches mit der Gasprobe in Berührung kommt, vorher mit einer anderen Menge des zu untersuchenden Gases zu schütteln. Besonders bei der Analyse hochprozentiger Gase kommt dieser Umstand, ferner das Lösungsvermögen der wässerigen Sperrflüssigkeit für Luft in Betracht (s. Stock und Nielsen, Ber. 39, 3389; 1906).

E. Bestimmung der Gase durch Absorption.

Im nachfolgenden seien die hauptsächlichsten Absorptionsmittel für Gase zusammengestellt. Sie werden (mit Ausnahme von Phosphor für die Sauerstoffabsorption) in gelöstem Zustande verwendet, und die

Konstruktion der Absorptionsapparate sollte dahin gerichtet sein, diese Absorptionslösungen mit dem zu absorbierenden Gase in möglichst innige Berührung bringen zu lassen. Ganz genaue Werte kann man nur mit Flüssigkeiten erhalten, die mit den Gasen gesättigt sind, die sie nicht chemisch absorbieren. Man soll es sich zum Prinzip machen, mit dem Minimum an Absorptionsflüssigkeit zu arbeiten, um den Fehler der Gasabsorption möglichst klein zu machen. Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1845; 1912) beschreibt eine Pipette mit Schwimmkörper, in dem dieses Prinzip zur Anwendung kommt.

I. Absorptionsmittel für Kohlendioxyd (Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und andere saure Gase). Zum qualitativen Nachweis von Kohlendioxyd wird die durch Einleiten des Gases in Barythydrat auftretende Trübung resp. Fällung benützt. Es können bei sachgemäßer Ausführung noch 0,015—0,02% CO_2 nachgewiesen werden. Für quantitative Bestimmung dient als Reagens eine Lösung von 250 g reinem, aber nicht durch Alkohol gereinigten Kaliumhydroxyd in 800 ccm Wasser. (Durch Alkohol gereinigtes Ätzkali wirkt absorbierend auf schwere Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol.) 1 ccm dieser Lösung absorbiert mindestens 40 ccm Kohlendioxyd. In Fällen, wo man durch Schütteln die Berührung von Gas und Absorptionsflüssigkeit innig gestalten kann, sind schwächere Lösungen anwendbar; bei Orsat-Apparaten verwendet man zweckmäßig konzentriertere Lösungen. Ätznatron greift Glas stärker an, ferner scheidet sich das gebildete Natriumcarbonat bald aus, daher ist es weniger zu empfehlen.

II. Absorptionsmittel für schwere Kohlenwasserstoffe. Als schwere Kohlenwasserstoffe werden in der Gasanalyse angesprochen: die Olefine der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, besonders Äthylen C_2H_4, Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8, die Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-2}, besonders das Acetylen C_2H_2 (s. hierzu Bd. 2, Abschnitt „Calciumcarbid und Acetylen") und die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe C_nH_{2n-6}, besonders Benzol C_6H_6 und Toluol C_7H_8.

Für den qualitativen Nachweis des Äthylens kann nach Balbiano und Paolini (Chem. Ztg. 25, 932; 1901) [siehe auch Tausz (Dissert. Karlsruhe 1911) und Czakó (Dissert. Karlsruhe 1913)] die Bindungsfähigkeit dieses Gases durch Mercuriacetatlösung herangezogen werden. Beim Ansäuern der Lösung wird eventuell vorhandenes Äthylen frei gemacht und durch Ausbleiben des Leuchtens des Phosphors in Luft nachgewiesen. Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend. Acetylen wird qualitativ nach v. Ilosvay (Ber. 32, 2697; 1899) durch Bildung einer Rosafärbung resp. rötlichen Niederschlags beim Einleiten des Gases in eine durch Ammoniak (4 ccm 20%ig) und salzsaures Hydroxylamin (3 g) reduzierte, konzentrierte Kupfernitratlösung (1 g krystallisiert), die auf 50 ccm aufgefüllt ist, nachgewiesen. Empfindlichkeit der Reaktion 0,00025%.

Weaver (Chem. Zentralbl. 1916, II, 603) reduziert eine Gelatine und Alkohol enthaltende Lösung von Kupferchlorür zu rotem kolloidalem

Kupfer. Hiernach können 0,03 mg Acetylen nachgewiesen werden. Vorher müssen Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd, am besten durch Durchleiten durch alkalische Pyrogallollösung, entfernt werden.

Als Absorptionsmittel dienen rauchende Schwefelsäure oder Bromwasser, oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

1. Rauchende Schwefelsäure mit einem Gehalte von 20—25% freiem SO_3. Zur völligen Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe genügt fünfminutenlanges Schütteln des Gases mit der rauchenden Schwefelsäure. Äthylen wird in Äthionsäure $C_2H_6S_2O_7$, Acetylen in Acetylenschwefelsäure $C_2H_4SO_4$, Benzol in Benzolsulfonsäure $C_6H_5SO_3H$ übergeführt. Nach beendeter Absorption müssen die im Gase verbliebenen Säuredämpfe durch Kalilauge entfernt werden.

2. Bromwasser. Als Reagens wird gesättigtes Bromwasser mit etwas überschüssigem Brom angewendet. An seiner Stelle kann auch eine angesäuerte Kaliumbromidbromatlösung zur Anwendung kommen. Nach vollzogener Absorption muß auch hier die Entfernung der Bromdämpfe durch Kalilauge erfolgen. Äthylen wird durch Brom unter Bildung des entsprechenden Bromids absorbiert. Da Acetylen in der Kälte nicht durch Brom angegriffen wird, kann nach Treadwell (Quant. Analyse, **1921**, S. 723) die Bestimmung von Äthylen neben Acetylen dadurch ausgeführt werden, daß in einer Probe das Gemisch beider Gase durch rauchende Schwefelsäure absorbiert wird und in einer anderen Probe das Äthylen allein mittels Bromwasser (oder angesäuerter Bromid-Bromatlösung) ermittelt wird. Benzol wird nach Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 285; 1889) nur sehr träge, indes nach Treadwell und Stokes (Ber. **21**, 3131; 1888) quantitativ absorbiert. Demnach lassen sich Äthylen und Benzol nicht durch einfache Behandlung mit Bromwasser trennen. Verwendet man zur Absorption titriertes Bromwasser, so läßt sich durch Ermittlung des zur Bildung von Äthylenbromid verbrauchten Broms die Menge des neben Benzol vorhandenen Äthylens bestimmen (Haber und Oechelhäuser, Journ. f. Gasbel. **39**, 804; 1896; **43**, 1; 1900 und Ber. **29**, 2700; 1906).

3. Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Nach Piechota (Chem. Ztg. **44**, 797; 1920) absorbiert eine kaltgesättigte Lösung von pulverisiertem Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure schwere Kohlenwasserstoffe bei mindestens 10 Minuten langem Verweilen des Gases über dem Absorptionsmittel, oder besser bei 20 maligen Hin- und Herleiten des Gases. Der Vorteil dieser Absorptionsmischung gegenüber rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser soll in der Nichtangreifbarkeit von Quecksilber, das hier als Sperrflüssigkeit anwendbar ist, nicht aber beim Arbeiten nach 1 und 2, liegen (Oechelhäuser, Journ. f. Gasbeleucht. **39**, 804; 1896; **43**, 1; 1900 und Ber. **29**, 2700; 1896.)

Gautier (Chem. Zentralbl. **1916**, I, 231) verwendet eine gesättigte essigsaure Lösung von Jodbrom. Zum Zurückhalten der Dämpfe von Essigsäure und Jodbrom dient Kaliumquecksilberjodid und getrennt hiervon Kalilauge.

Zur Absorption der Acetylenkohlenwasserstoffe verwenden Lebeau und Damiens (Compt. rend. 156, 557; 1913 und Chem. Zentralbl. 1918, I, 1181) eine Lösung von 25 g Quecksilberjodid HgJ_2 und 30 g Jodkalium in 100 ccm Wasser, zur Absorption der Äthylenkohlenwasserstoffe eine 1 %ige Lösung von Vanadinsäure in konzentrierter Schwefelsäure, oder einer Lösung von 6 g Uranylsulfat in 100 g konzentrierter Schwefelsäure. Äthylen wird auch von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung aufgenommen.

W. D. Treadwell und Tauber (Helv. Chim. Acta 2, 601; 1919) absorbierten Acetylen aus einem Gemisch mit Äthylen (Propylen) und Benzol mit 5 ccm einer Lösung von 20 g Mercuricyanid in 100 ccm zweifach normaler Natronlauge durch 1—2 Minuten langem Schütteln in der Bunte-Bürette. Das Äthylen wird mit 5—10 ccm einer mit Natriumnitrat gesättigten Lösung von 20 g Mercurinitrat in 100 ccm zweifach normaler Salpetersäure und 2—3 Minuten langem Schütteln weggenommen. Das übrigbleibende Benzol wird mit rauchender Schwefelsäure absorbiert.

Über quantitative Acetylenbestimmung vgl. Willstätter und Maschmann (Ber. 53, 939; 1920) und Arnold, Möllney und Zimmermann (ebenda S. 1034) im Bd. II dieses Werkes Abschnitt „Calciumcarbid und Acetylen".

III. Absorptionsmittel für Sauerstoff. Der qualitative Nachweis kann durch Bräunung einer nach L. W. Winkler (s. Abschnitt „Trinkwasser") hergestellten Manganchlorürlösung oder Bräunung von Pyrogallollösung erfolgen. Nach Czakó (a. a. O.) ist die Empfindlichkeitsgrenze 0,02 %. Ungefähr ebensogut läßt sich der Nachweis durch das Auftreten weißer Dämpfe resp. Aufleuchten von Phosphor führen.

Brenzcatechinferrosulfatlösung färbt sich mit Spuren von Sauerstoff nach Binder und Weinland (Ber. 46, 256; 1913) durch Bildung von Salzen der Tribrenzcatechinferrisäure intensiv rot (s. a. Moser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 110, 129; 1920).

Quantitative Bestimmung. 1. Feuchter Phosphor (Lindemann, Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 158; 1879, s. a. Centnerszwer, Chem. Ztg. 34, 494; 1910). Zur Verwendung kommen unter Wasser geformte dünne Stangen von weißem (gelbem) Phosphor. Zu lange Stangen werden unter Wasser in kürzere Stücke zerschnitten. Die Aufnahme von Sauerstoff erfolgt unter Bildung von phosphoriger Säure, welche in Wasser leicht löslich ist. Bei der Absorption von Sauerstoff durch Phosphor sind folgende Punkte zu beobachten:

a) Die Absorption sollte bei 15—20° durchgeführt werden, unterhalb 15° ist die Reaktion zu träge und für den beabsichtigten Zweck unbrauchbar.

b) Ist das zu untersuchende Gas zu sauerstoffreich, dann wird der Sauerstoff vom Phosphor nicht aufgenommen. Gase, welche über 50—60 % Sauerstoff enthalten, müssen mit Stickstoff oder Wasserstoff verdünnt werden, bis der Sauerstoffgehalt die obigen Grenzen unter-

schreitet, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß dann manchmal die Absorption explosionsartig verläuft.

c) Die Gegenwart gewisser Körper verzögert oder verhindert die Sauerstoffabsorption durch Phosphor. Zu diesen Stoffen gehören Äthylen, Acetylen, Benzol, Chlor, Schwefel, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Stickstoffperoxyd, Ammoniak, Alkohol, Äthyläther, Teer, flüchtige Öle. Die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure entfernt in den meisten Fällen diese störenden Bestandteile. Paraffinkohlenwasserstoffe stören die Sauerstoffabsorption nicht (s. a. Brunck, Zeitschrift f. angew. Chem. **16**, 696; 1903).

d) Das mit Phosphor gefüllte Absorptionsgefäß muß im Dunklen aufbewahrt werden. Am Lichte überzieht sich der weiße Phosphor mit einer Schicht roten Phosphors, welcher die Absorption von Sauerstoff verhindert.

2. Alkalische Pyrogallollösung (Liebig, Ann. **77**, 107; 1851). Man verwendet die Mischung von 1 Vol. wässeriger Pyrogallollösung (1 : 3 Wasser) mit 5 Vol. Kalilauge (3 Teile nicht mit Alkohol gereinigtes Kaliumhydroxyd zu 2 Teilen Wasser). Wenn angängig, mischt man die Lösungen erst im Absorptionsgefäße, um die Oxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. 1 ccm der Lösung absorbiert nach Winkler 13 ccm Sauerstoff. Die Absorption ist genügend gut, wenn die Temperatur nicht unter 15° C fällt. Ältere Lösungen entwickeln Kohlenoxyd, dessen Menge indes bei nicht zu genauen Analysen zu vernachlässigen ist.

Die mit Ätznatron bereiteten Lösungen absorbieren wesentlich langsamer (s. auch Henrich, Ber. **48**, 2006; 1915 und Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, 149; 1916, sowie Anderson, Chem. Zentralbl. **1918**, I, 649).

An Stelle des Pyrogallols verwendet Henrich (s. o.) Oxyhydrochinon, das durch Verseifung seines Triacetylderivates erhalten wird.

3. Natriumhydrosulfit (Pettersson und Höglund, Chem. Ztg. **13**, 1706; 1889 und Franzen, Ber. **39**, 2069; 1906). Die Sauerstoffaufnahme erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_4 + NaHSO_3.$$

1 g Natriumhydrosulfit vermag ca. 128 ccm Sauerstoff zu absorbieren, demnach ist sein Wirkungswert sehr groß. Zur Verwendung kommen schwach alkalische Lösungen. Zur Füllung von Hempelschen Absorptionspipetten empfiehlt Franzen eine Natriumhydrosulfitlösung, hergestellt durch Mischen einer Lösung von 50 g käuflichen Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser mit 40 ccm Natronlauge (500 g Natriumhydroxyd in 700 ccm Wasser). Für Absorptionen in der Bunte-Bürette wird eine verdünntere Lösung angewendet, bestehend aus 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm Wasser und mit 50 ccm 10%iger Natronlauge versetzt.

Nach Henrich absorbiert eine mit der doppelten äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd angesetzte Natriumhydrosulfitlösung wesentlich schneller.

Der Vorteil der alkalischen Natriumhydrosulfitlösung vor Phosphor besteht darin, daß die Substanzen, welche die Oxydation des Phosphors

verhindern, ohne Einfluß auf Natriumhydrosulfit sind. Vor der alkalischen Pyrogallollösung hat das Natriumhydrosulfit den Vorteil des saubereren Arbeitens, der größeren Billigkeit und des höheren Wirkungswertes. Als weiterer Vorteil hat die Unabhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur zu gelten. Natriumhydrosulfit absorbiert kein Kohlenoxyd (s. sub 4).

4. Kupfer (Kupferoxydulammoniak). Die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Gasgemische kann durch Überleiten über glühendes Kupfer erfolgen (Jolly, Kreusler). Nach Hempel (Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., S. 141) verwendet man als Absorptionsmittel Kupferoxydulammoniak. In eine geeignete Pipette werden Röllchen aus Kupferdrahtnetz und ein Gemisch von gleichen Volumina einer gesättigten Lösung von Ammonchlorid (Haehnel und Mugdan, Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 35; 1920) oder käuflichem kohlensauren Ammon und wässerigem Ammoniak (spez. Gew. 0,93) eingefüllt. Die Absorption des Sauerstoffs geschieht unter Oxydation des Kupferoxydulammoniaks zu Kupferoxydammoniak, welches durch das vorhandene Kupfer wieder zur Oxydulstufe reduziert wird. 1 g Kupfer würde demnach 177 ccm Sauerstoff zu absorbieren vermögen. Bei genaueren Analysen muß der Gasrest zur Entfernung des Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden.

Der Vorteil der Absorption von Sauerstoff durch Kupferoxydulammoniak besteht nicht allein in der Unabhängigkeit der an sich großen Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur, sondern auch in dem hohen Wirkungswerte des Reagens. Als großer Nachteil hat zu gelten, daß es auch Kohlenoxyd, Äthylen und Acetylen absorbiert, letzteres unter Abscheidung von rotem, explosiven Acetylenkupfer.

5. Chromochlorür, das durch Auflösen von essigsaurem Chromoxydulacetat (von Merck oder Kahlbaum) in Salzsäure erhalten wird, ist von Otto von der Pfordten (Ann. **228**, 112; 1885) zur Sauerstoffabsorption empfohlen worden. Es findet dort Anwendung, wo kohlendioxyd- und schwefelwasserstoffhaltige Gasgemische auf Sauerstoffgehalt untersucht werden sollen[1].

6. Die alkalische Lösung von weinsaurem Eisenoxydul (de Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 727; 1890) besitzt einen geringen Wirkungswert.

7. Titantrichlorid kann als $15^0/_0$ige Lösung im Handel bezogen werden. Es ist ebenfalls bei Gegenwart von Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff verwendbar (s. Moser, Zeitschr. f. anorg. Chem. **110**, 130; 1920).

Da die unter 2, 3, 4 angeführten alkalischen Absorptionsmittel Kohlendioxyd absorbieren, so muß dieses vor Anwendung der sauerstoffabsorbierenden Flüssigkeit entfernt sein. Ebenso hat bei Verwendung von Phosphor die vorgängige Entfernung von schweren Kohlenwasserstoffen zu erfolgen.

---

[1]) Es wird im Pyri-Luftüberschußmesser (gefertigt von der Pyri-Gesellschaft, G. m. b. H., Chemnitz, Andréstraße 32) angewendet (s. Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 315; 1908).

IV. Absorptionsmittel für Kohlenoxyd. Zum qualitativen Nachweis verwendet man die spektroskopische Blutprobe nach Vogel (Ber. 10, 794; 1877 und 11, 235; 1878), die nach Czakó (a. a. O.) in Luft noch 0,12 %, in sauerstoffarmen Gasen 0,025 % Kohlenoxyd nachzuweisen erlaubt.

Phillips (ref. Ber. 27, 4, 462; 1894) zieht zum qualitativen Nachweis die Bildung von Kohlensäure und die von ihr verursachte Trübung von Barythydrat heran, die entsteht, wenn kohlenoxydhaltiges Gas über auf 40—50° erwärmtes Palladiumchlorür geleitet wird.

Nach Lamb, Bray und Frazer (Chem. Zentralbl. 1920, IV, 641) kann die grüne Färbung, welche auftritt, wenn Kohlenoxyd durch ein Gemisch von Jodsäureanhydrid, rauchender Schwefelsäure und Bimstein absorbiert wird, als qualitative Reaktion verwendet werden.

Hofmann und Schibsted (Ber. 51, 837; 1918) benützen zum Nachweis des Kohlenoxyds in Wasserstoff und anderen indifferenten Gasen den Rückgang der Oxydationsgeschwindigkeit von Wasserstoff durch mit Osmiumtetroxyd aktivierte Chloratlösungen in Gegenwart geringer Mengen Palladium.

Als quantitativ wirkendes Absorptionsmittel wird Kupferchlorür in ammoniakalischer oder in salzsaurer Lösung verwendet.

Die Absorption verläuft in salzsaurer Lösung nach folgender Gleichung:

$$CuCl + CO + 2\,H_2O \rightleftarrows CuCl,\ 2\,H_2O,\ CO.$$

(Manchot und Friend, Ann. 359, 100; 1908.) Es besteht demnach ein Gleichgewicht zwischen diesen Körpern. Es können gebrauchte, an der Verbindung CuCl . CO reichere Lösungen infolge Dissoziation der Cupro-Kohlenoxydverbindung an kohlenoxydarme Gasgemische Kohlenoxyd abgeben. Die Absorption des Kohlenoxyds wird eine praktisch quantitative, wenn man in ammoniakalischer Lösung die leicht dissoziierbare Kupferchlorür-Kohlenoxydverbindung durch eine sekundäre Reaktion:

$$2\,(CuCl\,.\,CO) + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = Cu_2 + \begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} + 2\,NH_4Cl$$

beständig entfernt. Auch von gebrauchten, alten ammoniakalischen Kupferchlorürlösungen kann Kohlenoxyd abgegeben werden, weshalb man zweckmäßig nach Drehschmidt (Ber. 21, 2158; 1888) die Hauptmenge des Kohlenoxyds mit einer gebrauchten, die letzten Anteile aber mit einer neuen ammoniakalischen Kupferchlorürlösung absorbiert. Da die ammoniakalischen Lösungen einen nicht zu vernachlässigenden Ammoniakdampfdruck haben, so muß das Gas für genauere Analysen nach erfolgter Behandlung mit der Kupferlösung mit einer verdünnten Säurelösung zwecks Wegnahme des Ammoniaks geschüttelt werden.

Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung wird durch Lösen von 250 g Ammonchlorid zu 750 ccm Wasser und Zufügen von 200 g Kupferchlorür in dieser Lösung hergestellt. Diese wird in eine mit Gummistopfen dicht verschließbare Flasche eingefüllt, in welche man

eine blanke Kupferspirale einbringt. Die Lösung hält sich bei gutem Luftabschluß unbegrenzt lange. Vor ihrer Anwendung setzt man ihr ein Drittel ihres Volumens Ammoniak (spez. Gew. 0,910) hinzu. 1 ccm dieser Lösung absorbiert 16 ccm Kohlenoxyd (man berücksichtige indes bei der Absorption das über die lose Bindung des Kohlenoxyds weiter oben Angeführte).

Ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert auch Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe (besonders Acetylen und Äthylen) und Sauerstoff; daher müssen diese Gase, auch wenn deren Bestimmung nicht interessiert, entfernt werden, bevor man an die Bestimmung des Kohlenoxyds geht.

Um eine salzsaure Kupferchlorürlösung zu bereiten, gibt man nach Winkler in eine Zweiliterflasche eine 1 cm hohe Kupferoxydschicht, füllt mit Salzsäure (spez. Gew. 1,124) auf, stellt eine vom Boden bis zum Hals reichende Spirale aus Kupferdraht in die Flüssigkeit und verschließt mit einem Gummistopfen. Die Flüssigkeit entfärbt sich nach einiger Zeit und erfolgtem Umschütteln und darf nur als entfärbte Lösung angewendet werden.

Krauskopf und Purdy (Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 26) stellen salzsaure Kupferchlorürlösung durch Reduktion einer Lösung von Kupferchlorid in konzentrierter Salzsäure durch Zinnchlorür her. Gebrauchte Lösungen können durch längeres Erhitzen auf 60—70° regeneriert werden. Nicht farblose Lösungen werden durch Zufügen von wenigen Tropfen konzentrierter Zinnchlorürlösung entfärbt und für neue Absorption brauchbar gemacht.

Kohlenoxyd kann in der Kälte nach einem von Hofmann (Ber. **49**, 1650; 1916; D R.P. 307 614) verbesserten Vorschlag von Ludwig (Ann. **162**, 47; 1872) durch Chromsäure-Quecksilberchromat mit ausreichender Geschwindigkeit zu Kohlendioxyd oxydiert und damit aus Gasgemischen entfernt werden. Auf Tonscherben, welche sich in einer Hempel-Pipette (s. S. 325) befinden, werden 10 ccm einer Paste frisch gefällten Quecksilberoxyds aufgebracht und eine Lösung von 25 g CrO_3 in 250—300 ccm Wasser nachgefüllt.

Nach Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 218, 641 oxydiert ein trockenes Gemisch von etwa 50% MnO_2, 30% CuO, 15% CoO_2 und 5% Ag_2O (Hopcalite), ferner ein Gemisch von 85 Teilen $AgMnO_4$, 15 Teilen CaO und 15—20 Teilen $CaCl_2$ in der Kälte CO zu CO_2.

Nach Gautier und Clausmann (Compt. rend. **142**, 15, 485; 1906; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1189) gelingt es nicht, mit den genannten Absorptionsmitteln auch die letzten Spuren von Kohlenoxyd zu entfernen. Die Verfasser empfehlen wie Nowicki (ebenda **1906**, I, 1186), Levy und Pecoul (Compt. rend. **140**, 98; 1904), Nicloux (ebenda **154**, 1166; 1912), Graham (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, I, 10; 1919), sowie eine Reihe anderer Forscher diese geringen Reste des Kohlenoxyds durch Überleiten über Jodsäureanhydrid bei 70° zu entfernen und das gebildete Kohlendioxyd durch Einleiten in Barytwasser zu bestimmen, oder das bei der Reaktion freiwerdende Jod entweder titrimetrisch mit arseniger Säure oder colorimetrisch (mit Jodkaliumstärkekleister

oder in benzolischer oder Chloroformlösung) zu ermitteln. Für die Bestimmung größerer Kohlenoxydmengen eignet sich das Jodsäureanhydridverfahren nicht.

Nach Lamb, Bray und Geldard (Chem. Zentralbl. **1920**, III, 813) wird Jodsäureanhydrid durch Oxydation von Jod mittels im geringen Überschuß (ca. 3%) angewendeter Chlorsäurelösung, Verdampfen der Lösung und Entwässerung der entstandenen Jodsäure hergestellt. Die zur Verwendung gelangende Chlorsäurelösung wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumchlorat gefertigt.

Brunck (Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 2479; 1912) (s. oben Phillips) bestimmt kleinere Mengen Kohlenoxyd gravimetrisch durch Wägung des nach der Gleichung: $CO + PdCl_2 + H_2O = CO_2 + Pd + 2\,HCl$ abgeschiedenen Palladiums. Die entstehende Salzsäure muß durch Zusatz von Natriumacetat ($^1/_2$ Vol. 5%ige Lösung) zur Lösung von Natriumpalladiumchlorür (4,762 g Palladium im Liter) abgestumpft werden. Die Reaktion ist nach einer Stunde beendet. Das abgeschiedene Palladium wird abfiltriert und nach dem Einäschern des Filters im Wasserstoffstrom geglüht. Störend wirken Wasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Nach Piva (Chem. Zentralbl. **1917**, II, 428) absorbiert Natronkalk bei 230° Kohlenoxyd vollständig.

Durch gelbes Quecksilberoxyd läßt sich nach Moser und Schmid (Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 217; 1914) Kohlenoxyd bei 100° quantitativ in Kohlendioxyd überführen und von Wasserstoff und Methan trennen. Wasserstoff wird teilweise oxydiert, Methan bleibt bei 100° ungeändert. Durch Bestimmung der Volumänderung und des gebildeten Kohlendioxyds kann der Gehalt an Kohlenoxyd ermittelt werden.

V. Kohlenoxysulfid. Am zweckmäßigsten wird die Bestimmung dieses Gases nach Klason (Journ. f. prakt. Chem. **36**, 71; 1887) durch Absorption mittels alkoholischer Kalilauge (1 Vol.-Teil Kalilauge [1 Teil KOH und 2 Teile Wasser] und 1 Vol.-Teil Alkohol) ausgeführt. In Gasgemischen wird die Bestimmung durch Durchleiten vorerst durch Kalilauge durchgeführt. Diese absorbiert alle Gase mit sauren Eigenschaften. Ein geringer Teil des Kohlenoxysulfides wird ebenfalls absorbiert. Sein Schwefelgehalt findet sich in der Lauge als Alkalisulfid bzw. Thiosulfat. Triäthylphosphin entfernt hierauf den Schwefelkohlenstoff, alkoholische Kalilauge dann das Kohlenoxysulfid, das durch Gewichtsvermehrung bestimmt wird. In einer besonderen Probe wird Schwefelwasserstoff durch Absorption mittels einer durch Schwefelsäure stark sauer gemachten Kupfersulfatlösung bestimmt.

Treadwell und Meyer (s. Treadwell, Quantitative Analyse, **1921**, S. 657) bestimmen Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff nebeneinander. Schwefelwasserstoff wird durch Durchleiten einer gemessenen Gasmenge durch $n/_{10}$-Jodlösung bis zu deren fast vollständigen Entfärbung durchgeleitet und der Überschuß des Jods durch $n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der Verbrauch an $n/_{10}$-Jodlösung sei a ccm. Eine zweite gleichgroße Gasprobe wird mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung behandelt. Hierbei entstehen

Calciumcarbonat und Ammonthiocarbaminat, das durch Oxydation mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze in Ammonsulfat und Ammoncarbonat übergeführt wird. Das entstandene Calciumcarbonat wird abfiltriert und mit $n/_{10}$-HCl titriert. Im Filtrat wird das SO_4-Ion durch Bariumchlorid bestimmt. Ist der Verbrauch an $n/_{10}$-HCl **b** ccm und die Menge des Bariumsulfats **c** g, so ergibt sich die Gaszusammensetzung in Kubikzentimetern (reduziert) wie folgt:

$$H_2S = 1{,}108\ a,$$
$$COS = 94{,}8\ (c - 0{,}01167\ a),$$
$$CO_2 = 1{,}113\ b - 94{,}8\ (c - 0{,}01167\ a).$$

Stock und Kuß (Ber. **50**, 163; 1917), sowie Stock und Seelig (ebenda **52**, 672; 1919) benützen die verschiedenen Absorptionsgeschwindigkeiten von Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd in Natronlauge, um diese Stoffe nebeneinander zu bestimmen.

Dede (Chem. Ztg. 38, 1073; 1914) bestimmt Kohlenoxysulfid durch Umsatz mit schwach salzsaurem, 50° C warmen Palladiumchlorür nach:

$$COS + PdCl_2 + H_2O = PdS + 2\ HCl + CO_2.$$

Der entstandene Niederschlag wird in heißer Salzsäure, der etwas Kaliumchlorat zugesetzt ist, gelöst und die entstandene Schwefelsäure mit Bariumchlorid bestimmt. Das Verfahren ist besonders zur Ermittlung von wenig Kohlenoxysulfid neben viel Kohlendioxyd geeignet.

VI. Phosgen wird nach Kling und Schmutz (Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 257) mit gesättigtem Anilinwasser durch Bildung von Krystallnadeln aus Diphenylharnstoff nachgewiesen. Im technischen Produkt erfolgt die Bestimmung durch Zertrümmerung von 0,2—0,35 g Phosgen enthaltenden Glaskügelchen in 150 ccm Anilinwasser (26 g im Liter). Der entstandene Niederschlag wird mit 50—70 ccm Wasser ausgewaschen und bei 70° getrocknet. Zur Bestimmung der Glassplitter wird der Niederschlag in siedendem Aceton gelöst (vgl. auch den Abschnitt „Verflüssigte und komprimierte Gase").

VII. Absorptionsmittel für Wasserstoff. Der qualitative Nachweis (Empfindlichkeit 0,015%) wird nach Phillips (s. o.) mittels der Palladiumchlorürreaktion ausgeführt. Gemäß $PdCl_2 + H_2 = Pd + 2\ HCl$ erfolgt bei Überleiten von wasserstoffhaltigem Gas über auf 40—50° erwärmtes chlorfreies Palladiumchlorür die Bildung von Chlorwasserstoff, der durch Einleiten in Silbernitratlösung eine Trübung resp. Bildung eines Niederschlages verursacht.

Nach Zenghelis-Fleißner (Bergbau und Hütte 2, 129; 1920) kann man noch 0,01% Wasserstoff (z. B. in Grubenwettern) durch Schütteln mit einer Lösung, bestehend aus Molybdänsäure, kolloidalem Palladium und wenig verdünnter Schwefelsäure durch deren Blaufärbung nachweisen.

Quantitative Bestimmung. 1. Mit Palladiumsol und Natriumpikrat. Nach Paal und Hartmann (Ber. **43**, 243; 1910; s. a. Brunck, Chem. Ztg. **34**, 1313, 1331; 1910), Burell und Oberfell, Chem. Zentralbl. **1915**, I, 913) absorbiert eine mit

Natriumpikrat versetzte Lösung von Palladiumsol (zu beziehen bei Kalle u. Co., Biebrich a. Rh.) recht gut Wasserstoff. Nach Hempel (Gasanalytische Methoden, S. 177, s. a. Petschek, Studien über Gase, Dissertation) leidet die ursprüngliche Paalsche Methode an dem Übelstand, daß die Palladiumlösung sehr schäumt und daß sie beim Stehen, auch im Dunklen, allmählich an Absorptionskraft verliert. Hempel bringt 0,282 g Paalsches kolloidales Palladium von Kalle mit 5 ccm destilliertem Wasser zusammen, läßt 24 Stunden stehen und mischt dann die entstandene Lösung mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von pikrinsaurem Natron. Die so erhaltene Lösung vermag 430 ccm Wasserstoff rasch zu absorbieren. Zweckmäßig absorbiert man den größten Teil des Wasserstoffs mit einem Teil der Lösung, führt das Gas in die Meßbürette zurück und absorbiert den Rest mit einer neuen Lösung. Vorteilhaft arbeitet man bei etwas erhöhter Temperatur, etwa Blutwärme. Sauerstoff im Gase ist zu vermeiden. Er wird nicht ganz quantitativ von der Absorptionslösung aufgenommen. Da Phosphordampf die Absorptionskraft des Palladiums beeinträchtigt, ist die Sauerstoffabsorption nicht mit Phosphor auszuführen. Als Katalysatorengifte wirken auch Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff. Hempel setzt zur Zerstörung des Schaumes ca. $^1/_4$ ccm Alkohol nach beendetem Schütteln hinzu. Die hierbei verwendete Palladiumlösung büßt aber durch den Alkoholzusatz an Absorptionskraft ein. Vor der Wasserstoffabsorption müssen wie üblich Kohlendioxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffe aus dem zu untersuchenden Gase entfernt werden. Kohlenoxyd verhält sich wie ein Neutralgas, wird also nicht etwa zu Methan reduziert. Die Paalsche Methode ermöglicht in eleganter Weise die Trennung des Wasserstoffs von Methan und Äthan.

2. Mit Palladiummohr nach Hempel (Ber. **12**, 636, 1006; 1883, s. a. Graham, Chem. Zentralbl. **1869**, 719) s. S. 327.

3. Andere Methoden. Hofmann (Ber. **49**, 1650; 1916) bestimmt Wasserstoff durch Oxydation mittels aktivierter Chloratlösungen. Das Verfahren arbeitet mit sehr teuren Stoffen und ist überdies gegen Spuren von Kohlenoxyd sehr empfindlich. Die Wasserstoffbestimmungsmethode von Boßhard und Fischli (Zeitschr. f. angew. Chem. **28**, 365; 1915) durch katalytische Absorption bedient sich der Hydrierung ungesättigter organischer Stoffe bei Gegenwart von im Wasserstoffstrom bei 340° reduzierten Nickels. Als Absorptionsflüssigkeit wird Natriumoleatlösung vorgeschlagen. Anderson und Katz (Chem. Zentralbl. **1918**, II, 399) beurteilen die Methode ungünstig.

VIII. Ozon. Die Bestimmung erfolgt am zweckmäßigsten auf titrimetrischem Wege, indem ein bestimmtes Volumen ozonhaltigen Gases nach Lechner (Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 412; 1912, s. hierzu auch Brodie, Phil. Transact. **162**, 435; 1872, Ladenburg und Quasig, Ber. **34**, 1184; 1901, Luther und Inglis, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 203; 1903, Treadwell und Amseler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 86; 1906, Czakó, Zeitschr. f. Gasbel. **55**, 768; 1912) in Reaktion mit alkalischer Kaliumjodidlösung gebracht wird. Das Ozon scheidet

gemäß: $O_3 + 2\,KJ + H_2O = J_2 + 2\,KOH + O_2$ eine äquivalente Menge Jod aus. Nach beendeter Reaktion (z. B. drei Minuten langes Schütteln des Gases mit einer Mischung gleicher Volumina $n/_5$-Kaliumjodidlösung und $n/_5$KOH) wird mit $n/_5$-Schwefelsäure angesäuert und sofort das ausgeschiedene Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfatlösung titriert. 1000 ccm $n/_{10}$-Thiosulfat entsprechen 2,4 g Ozon, resp. 1119,5 ccm Ozon (bei 0° und 760 mm). Die Reaktion zwischen Ozon und saurer Jodkaliumlösung gibt falsche Werte; die Reaktion muß in alkalischer Lösung (weniger vorteilhaft sind neutrale Lösungen) erfolgen und die Titration soll sofort nach erfolgtem Ansäuern vorgenommen werden.

Über Ozonbestimmung mit arseniger Säure und Alkalibisulfit vgl. man Thénard (Compt. rend. 75, 174; 1872) und Ladenburg (Ber. 36, 115; 1903); mit Kaliumbromidlösung in saurer Lösung arbeiten Rothmund und Burgstaller (Monatsh. f. Chem. 34, 693; 1913).

IX. Stickoxyd kann leicht qualitativ durch Braunfärbung des Gases bei Luftzutritt bestimmt werden.

Quantitative Bestimmung: a) Mit Ferrosulfatlösung (1 Teil Ferrosulfat in 2 Teilen Wasser). Das Stickoxyd wird von der Ferrosalzlösung nur locker gebunden und wird beim Erhitzen oder im Vakuum oder beim Durchleiten indifferenter Gase wieder abgegeben.

b) Mit angesäuerter Permanganatlösung. Mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung oxydiert bei langsamen Durchleiten oder kräftigem Schütteln im geschlossenen Raume Stickoxyd zu Salpetersäure. Bei stickoxydreichen Gasen kann der Gehalt an Stickoxyd aus der Volumabnahme des Gases, bei armen Gasen aus dem Verbrauch an Permanganat durch dessen Rücktitrierung bestimmt werden. 100 ccm Stickoxyd (reduziert) entsprechen 133,97 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$.

c) Mit Mischsäure (Salpeterschwefelsäure) nach Berl. Stickoxyd reduziert in stark schwefelsaurer Lösung sehr rasch Salpetersäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure: $4\,NO + 2\,HNO_3 + 6\,H_2SO_4 = 6\,SO_5NH + 4\,H_2O$. In stickoxydreichen Gasen kann, da bei dieser Reaktion wie bei Nr. 3 das Stickoxyd völlig verschwindet, dieses Gas durch Volumabnahme ermittelt werden. In an Stickoxyd armen Gasen muß es durch Zunahme des Permanganatverbrauches (siehe „Mischsäure") ermittelt werden. Man bestimmt vor Beginn der Absorption und nach erfolgter Reaktion den Permanganatverbrauch der Mischsäure. 100 ccm Stickoxyd (reduziert) entsprechen wie oben 133,97 ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$.

d) v. Knorre gibt an (Chem. Ind. 25, 534; 1902), daß man Stickoxyd durch ein Gemisch von 5 Vol. gesättigter Kaliumbichromatlösung mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure absorbieren könne, das bei Zimmertemperatur durchaus haltbar ist, mit indifferenten Gasen geschüttelt keinen Sauerstoff abgibt und das Stickoxyd quantitativ zu Salpetersäure oxydiert.

e) Nach Divers (Journ. Chem. Soc. 75, 82; 1899) eignet sich eine konzentrierte alkalische Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit (40 g Na_2SO_3 + 4 g KOH zu 200 ccm gelöst) sehr gut zur Absorption des Stickoxydes bei Gasanalysen.

Die nach den Absorptionsmethoden erhaltenen Resultate werden ungenau, wenn neben Stickoxyd noch Stickoxydul (wegen dessen leichteren Löslichkeit) vorhanden ist.

Zur Prüfung, ob beim Durchleiten durch Absorptionsapparate alles Stickoxyd absorbiert ist, kann man nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 568; 1890) das von ihm (teilweise nach Ilosvay) abgeänderte Griesssche Reagens (α-Naphthylamin + Sulfanilsäure) anwenden, indem man dem den Absorptionsapparat (z. B. eine Zehnkugelröhre) verlassenden Gase Luft beimengt und auf die dadurch entstehenden höheren Stickoxyde prüft. Auch bei möglichst vollkommener Absorption wird eine schwache, aber für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigende Rötung mit dem genannten Reagens konstatiert werden.

f) Baudisch und Klinger (Ber. **45**, 3231; 1912; s. a. Koehler und Marqueyrol (Bull. Soc. Chim. [4] **13**, 69; 1913) und Klinger (Ber. **46**, 1744; 1913 und Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, 7; 1914) lassen zu stickoxydhaltigem Gas, das in einer Pipette sich über trockenem Stangenkali befindet, eine überschüssige Menge gemessener trockener, kohlendioxydfreier Luft treten. Von der erhaltenen Kontraktion entsprechen $^4/_5$ dem Stickoxyd.

g) v. Knorre und Arndt (Ber. **32**, 2136; 1899) mengen das Gas mit Wasserstoff und leiten es sehr langsam durch eine hellrot glühende Drehschmidtsche Platincapillare (bei zu schnellem Durchleiten oder zu geringer Erhitzung entsteht etwas Ammoniak). Die Reaktion ist:

$$\underset{(2\ \text{Vol.}}{2\,NO} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2\,H_2} = 2\,H_2O + \underset{1\ \text{Vol.})}{N_2}.$$

Folglich entspricht jedem Vol. NO eine Kontraktion von $^1/_2$ Vol. Die Methode liefert infolge Nebenreaktionen ungenaue Werte (s. a. Moser, Zeitschr. f. anal. Chem. **50**, 401; 1911).

X. Stickoxydul. a) Absorptionsmethode von Bunsen-Lunge (Ber. **14**, 2188; 1881): Ausschütteln des mit konzentrierter Lauge und Permanganat behandelten Gases mit absolutem Alkohol, Austreiben des gelösten Gases durch Erwärmen und Zersetzen mittels glühenden Palladiumdrahtes in Stickstoff und Sauerstoff.

b) Methode von Winkler (Lehrb. der Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 190): Mischen des von Sauerstoff, Stickoxyden, Sauerstoff- und Stickstoffsäuren befreiten Gases mit überschüssigem Wasserstoff, langsames Durchleiten durch ein mäßig stark erhitztes Rohr oder Drehschmidtsche Capillare (Knorre und Arndt, Ber. **32**, 2136; 1899) und Messen der Kontraktion nach:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$$

Die Kontraktion ist gleich dem Volumen des Stickoxyduls.

c) Methode von Hempel (Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 600; 1906): Explodierenlassen von Stickoxydul mit Knallgas. Die entstehende Volumvergrößerung beträgt die Hälfte des Stickoxydulvolumens.

d) Methode von Pollak (Treadwell, Quantit. Analyse, **1921**, S. 708): Verbrennen mit reinem Kohlenoxyd, entweder durch Explosion oder mittels der Drehschmidtschen Capillare und Messen des ge-

bildeten Kohlendioxyds, dessen Volumen nach $N_2O + CO = CO_2 + N_2$ gleich dem des angewandten Stickoxyduls ist.

Bestimmung von Stickoxydul neben Stickoxyd.

a) Methode von Knorre und Arndt (l. c.) mit überschüssigem Wasserstoff (s. a. Suzuki, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1267).

Beträgt das Volumen des Stickoxyduls = x, das des Stickoxyds = y, beide Bestandteile zusammen = V, und ist die gemessene Kontraktion = C, so berechnet sich

$$x = 3\,V - 2\,C$$
$$y = 2\,(C - V)$$

b) Methode von Pollak (l. c.) durch Verbrennen mit überschüssigem Kohlenoxyd. Ist das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds = V_{CO_2} (die Bedeutung der anderen Zeichen ist wie bei a), dann ergibt sich:

$$x = V_{CO_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,C$$

Bestimmung von Stickoxydul neben Stickoxyd und Stickstoff.

a) Methode von Knorre und Arndt (l. c.) mit überschüssigem Wasserstoff. Beträgt das Volumen des Stickoxyduls = x, das des Stickoxyds = y, das des Stickstoffs = z, alle drei Bestandteile = V, ist die gemessene Kontraktion = C und das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs = V_{H_2}, so berechnet sich:

$$x = 3\,V_{H_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,(C - V_{H_2})$$
$$z = V - V_{H_2}$$

b) Methode von Pollak (l. c.). Ist das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds = V_{CO_2} (die Bedeutung der anderen Zeichen ist wie bei a), dann ergibt sich:

$$x = V_{CO_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,C$$
$$z = V - V_{CO_2}$$

Bestimmung von Stickoxydul in Gemisch mit Luft und Wasserdampf, „Lachgas", sowie neben Stickoxyd, Stickstoff und Kohlendioxyd.

a) In Hinsicht auf die große Löslichkeit des Stickoxyduls in wässerigen Lösungen muß die Absorption des Kohlendioxyds mit festem Stangenkali vorgenommen werden. Die Bestimmung der anderen drei Bestandteile erfolgt wie oben.

b) Durch Verflüssigung des Gasgemisches und fraktionierte Destillation des Kondensats (s. Burrell und Jones, Chem. Zentralbl. **1918** I, **656**, sowie unter „Austrittsgase" Schwefelsäurefabrikation).

XI. Schwefeldioxyd (s. Schwefelsäurefabrikation „Röstgase").

XII. Schwefelsäureanhydrid (s. ebenda).

XIII. Chlor (s. Industrie des Chlors).

XIV. Chlorwasserstoff (s. Salzsäure).

XV. Chlormethyl wird nach Allison und Meighan (Chem. Zentralbl. 1920, IV, 665) am besten durch Absorption des trocknen Gases mit Eisessig bestimmt. Bei Abwesenheit anderer brennbarer Gase kann die Untersuchung durch Verbrennung mit Sauerstoff erfolgen.

XVI. Schwefelwasserstoff (s. Schwefelregenerationsverfahren von Chance - Claus).

XVII. Mercaptan kann durch Gelbfärbung von Bleiacetatpapier nachgewiesen werden. Zur Trennung von Schwefelwasserstoff schlägt Klason (Ber. 39, 738; 1906 und Hauptversammlungsber. d. Vereins d. Zellstoff- u. Papierchemiker 1908) Quecksilbercyanid vor.

XVIII. Arsenwasserstoff (s. „Luft").

XIX. Phosphorwasserstoff (s. „Luft" und „Calciumcarbid und Acetylen").

XX. Cyanwasserstoff „Blausäure" (s. „Cyanverbindungen").

XXI. Ammoniak wird mit Schwefelsäure absorbiert und der Rückgang der Säurestärke titrimetrisch bestimmt. Wo dies nicht angängig ist, z. B. bei stark teerhaltigen Gasen, wird der Ammoniakgehalt in dem so erhaltenen Ammonsulfat im Azotometer (s. S. 186) ermittelt.

XXII. Stickstoff. Der nicht absorbierbare Gasrest oder der bei Verbrennungsanalysen als unbestimmbare Gasrest wird meist als Stickstoff angesehen. Da die Fehler der Untersuchung sich am Gasrest besonders bemerkbar machen (besonders durch Anwendung aliquoter Teile zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan), kann für manche Zwecke eine direkte Bestimmung des Stickstoffs erwünscht sein. Am genauesten fällt noch die Restgasbestimmung des Stickstoffs nach der Jägerschen Methode (s. S. 304) aus.

a) Methode von Maquenne - Hempel (s. Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 146). Als Absorptionsmittel verwendet man ein inniges Gemisch von 1 Gewichtsteil fein gepulvertem, metallischem Magnesium mit 5 Teilen auf Mohnsamengröße gepulvertem, frisch gebranntem Kalk. Hierzu fügt man vor dem Gebrauche 0,25 Teile fein geschnittenes metallisches Natrium. Die Reaktion wird bei heller Rotglühhitze vorgenommen.

b) Fischer und Ringe (Ber. 41, 2017; 1908) ziehen zur Fixierung des Stickstoffs die bekannte Frank - Caroschc Reaktion der Bildung von Calciumcyanamid durch Überleiten von Stickstoff über Calciumcarbid bei 1000° heran.

a) Verbrennung von Einzelgasen.

Wasserstoff. Die Bestimmung des Wasserstoffs geschieht meistens durch Verbrennung mit Sauerstoff (Luft) nach der Gleichung:

$$\underset{2\,\text{Vol.}}{2\,H_2} + \underset{1\,\text{Vol.}}{O_2} = \underset{0\,\text{Vol.}}{2\,H_2O},$$

und Messung der dabei auftretenden Kontraktion, wobei, da das gebildete Wasser sich flüssig niederschlägt, das Volumen des verbrannten Wasserstoffs $^2/_3$ der Gesamtkontraktion beträgt. Als Kontaktsubstanz für die Knallgasverbrennung verwendet man nach Bunte (Journ. f. Gasbeleucht. 21, 263; 1878) Palladiumdraht, der, mehrfach zusammengelegt, sich in der Mitte eines schwer schmelzbaren Röhrchens befindet (s. S. 312). Winkler (Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 86) empfiehlt Palladiumasbest, den man sich durch Niederschlagen von fein verteiltem Palladium auf langfaserigem Asbest durch Reduktion von Palladiumchlorür mittels Natriumformiat und Soda und Trocknen auf dem Wasserbade bereitet. Nachheriges inniges Waschen mit Wasser entfernt die anhaftenden Salze. Zur Bereitung einer Palladiumasbestcapillare rollt man einige Fasern von Palladiumasbest zu einem Stäbchen zusammen, schiebt es in ein Capillarrohr und biegt dies vor der Lampe beiderseits rechtwinklig ab.

Methan kann qualitativ nach Hauser und Herzfeld (Ber. 45, 3515; 1912) dadurch nachgewiesen werden, daß es mit ozonisiertem Sauerstoff Formaldehyd bildet, der entweder durch den Geruch oder nach Mannich (Arb. a. d. pharm. Inst. d. Univ. Berlin 1906) mit Morphinschwefelsäure nachgewiesen wird. Methan wird ebenfalls durch Verbrennung mit Luftsauerstoff quantitativ bestimmt, gemäß

$$\underset{1\,\text{Vol.}}{CH_4} + \underset{2\,\text{Vol.}}{2\,O_2} = \underset{1\,\text{Vol.}}{CO_2} + \underset{0\,\text{Vol.}}{2\,H_2O}.$$

Da bei der Verbrennung aus 3 Vol. Gasgemisch 1 Vol. Kohlendioxyd entsteht, so ist die Kontraktion doppelt so groß als das ursprüngliche Methanvolumen; das gebildete Kohlendioxyd nimmt das gleiche Volumen wie das Methan ein, zu dessen Verbrennung das zweifache Sauerstoffvolumen erforderlich ist. Die Bestimmung des Methans kann demnach sowohl durch Messung der Kontraktion oder des gebildeten Kohlendioxyds und schließlich durch Ermittlung des verbrauchten Sauerstoffs erfolgen.

Die Verbrennung des Methans wird erst bei hohen Temperaturen vollständig. Bei Verbrennung mittels rotglühendem Kupferoxyds ist bei Quellgasen die Anwendung einer 75 cm langen Schicht geboten (s. Henrich, Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 442; 1910). Nach Hempel (ebenda, 25, 1841; 1912) verwendet man zweckmäßig zur völligen Verbrennung des Methans eine durch ein Handgebläse auf hohe Temperatur erhitzte Quarzglascapillare (aus durchsichtigem Quarzglas) mit eingeschobenem Platindraht. Auch kann die Erhitzung des Platindrahtes auf elektrischem Wege erfolgen. Jedenfalls muß das Gas in langsamem Strom über das hoch erhitzte Platin geführt werden, um das Mitverbrennen von Stickstoff zu vermeiden.

Des ferneren läßt sich Methan durch Explosion eines Methan-Luftgemisches bestimmen. Damit bei der Explosion nicht Stickstoff mitverbrenne, nimmt man nach Bunsen (Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 127) auf 25 bis 37 Teile Methan-Sauerstoffgemisch 100 Teile nicht brennbarer Gase. Ist nicht genügend Methan vorhanden, um eine

explosive Verbrennung hervorzurufen, so setzt man soviel Knallgas zu, daß auf 100 Vol. nicht brennbares Gas 25—40 (im Maximum 60) Volumina brennbare Gase kommen.

Beckmann (Chem. Ztg. 39, 3; 1915) hat zur raschen Bestimmung von Methan in Grubenluft Schlagwetterprüfer in verschiedenen Ausführungsformen beschrieben, die auch zur Ermittlung aller anderen Arten brennbarer Gase in Luft Verwendung finden. Der Schlagwettermesser ist auch als registrierendes Instrument ausgebildet worden.

Äthan und seine höheren Homologen werden in ähnlicher Weise wie Methan bestimmt. Die Feststellung, welches chemische Individuum bzw. welche Gemische vorliegen, kann aus der Volumverminderung, des gebildeten Kohlendioxyds bzw. des verbrauchten Sauerstoffes erfolgen (s. a. S. 301).

b) Verbrennung von Gasgemischen.

Die Untersuchung von Gasgemischen kann entweder durch totale oder fraktionierte Verbrennung erfolgen. In jedem Falle müssen ebenso viele voneinander unabhängige Bestimmungsstücke durch die Analyse ermittelt werden, als Gasbestandteile vorhanden sind.

1. Totale Verbrennung:

a) Wasserstoff und Kohlenoxyd (Wassergas)

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Wird das Volumen des Wasserstoffs mit V_{H_2}, das des Kohlenoxyds mit V_{CO}, die gemessene Kontraktion vor Absorption des entstandenen Kohlendioxyds mit K, das entstandene Kohlendioxyd mit V_{CO_2} bezeichnet, so ergibt sich:

$$V_{CO} = V_{CO_2}$$
$$V_{H_2} = {}^2/_3\,(K - {}^1/_2\,V_{CO_2}).$$

Für die Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen im Wasserstoffgas (für die Ammoniakdrucksynthese) haben Rideal und Taylor (Chem. Zentralbl. 1919, IV, 521) einen Apparat angegeben, der auf der katalytischen Verbrennung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff bei 230° beruht. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit von Kalkwasser nach erfolgter Absorption des Verbrennungskohlendioxyds kann der Kohlenoxydgehalt fortlaufend selbständig registriert werden.

b) Wasserstoff und Methan.

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Wird das Volumen des Methans mit V_{CH_4} bezeichnet (die anderen Bezeichnungen siehe sub a), dann ist:

$$V_{CH_4} = V_{CO_2}$$
$$V_{H_2} = {}^2/_3\,(K - 2\,C_{CO_2}).$$

Nachfolgende Tabelle zeigt die bei der Analyse technischer Gasarten einzuschlagende Arbeitsweise nach erfolgter Absorption von Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd:

Gasart	Unabsorbierter Gasrest	enthaltend Vol.-%		Zur Verbrennung anzuwendende Menge	Zur Verbrennung dieser Menge erford. Luftquantum
	Vol.-%	H	CH_4	Vol.-%	Vol.-%
Generatorgas bzw. Mischgas	ca. 65—75	2—45	0—4	ca. 40—60	ca. 40—70
Wassergas	„ 50—55	45—50	0—8	„ 25	„ 75—80

c) Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan.

Wird das Volumen des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs mit V_{O_2}[1]) bezeichnet, so berechnet man:

$$V_{CO} = \frac{4}{3} V_{CO_2} + \frac{1}{3} K - V_{O_2}$$
$$V_{CH_4} = V_{O_2} - \frac{1}{3}(V_{CO_2} + K)$$
$$V_{H_2} = K - V_{O_2}.$$

2. Fraktionierte Verbrennung (Literaturübersicht s. bei Richardt, Journ. f. Gasbeleucht. **47**, 566; 1904). Gemenge von brennbaren Gasen können nicht durch Explosion oder in Flammen fraktioniert verbrannt werden, hingegen bei Anwendung von Kontaktsubstanzen, von denen die Metalle der Platingruppe die wichtigsten sind. Unter geeigneten Bedingungen verbrennt Wasserstoff allein, während Methan und seine Homologen unangegriffen bleiben.

a) Methode von Hempel (Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl., S. 160, s. später bei Beschreibung der Apparate von Hempel). Werden Wasserstoff, Methan und Luft bei Temperaturen von etwa 100° über fein verteiltes, oberflächlich oxydiertes Palladium geleitet, so wird nur Wasserstoff verbrannt, wenn man dafür sorgt, daß das Palladium bei der Reaktion sich nicht allzu sehr erwärmt.

Bei sauerstofffreien Gasen kann die Entfernung des Wasserstoffs aus Gasgemischen durch Überleiten über Palladiummohr erfolgen (Hempel).

b) Methode von Winkler (Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 166) mit der Palladiumasbestcapillare. 25 ccm (nicht mehr) des brennbaren Gases werden mit Luft (keinesfalls Sauerstoff) auf nicht ganz 100 ccm gebracht. Das Gasgemisch wird in langsamem Strome (oben angeführte Menge in 8 Minuten) über die nicht über 400° erhitzte Palladiumasbestcapillare geleitet. Nach Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1841; 1912) arbeitet man zweckmäßig bei der Temperatur siedenden Quecksilbers. Bei zu raschem Durchleiten gerät das dem Gasstrome entgegengerichtete Ende des Asbestes in deutliches Glühen. Dies schließt die Gefahr in sich, daß infolge zu hoher Temperatur auch etwas Methan mit verbrennt, und tatsächlich fallen nach Treadwell (Lehrb. d. quantitativen Analyse, **1921**, S. 689) die Resultate meist um 0,5—1% zu hoch aus (s. hierzu auch Charitschkoff, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 195, und Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 695; 1903). Bei leicht verbrennlichen Gasen ist die Verbrennung des Wasser-

[1]) Bestimmt durch Zufügen eines gemessenen Volumens vorher analysierten Sauerstoffs zum Gasgemenge und Ermittelung des noch vorhandenen Sauerstoffs nach vollzogener Verbrennung.

stoffs nach zweimaligem Hin- und Hergange der Gasprobe beendet, indes muß man sich jedenfalls davon überzeugen, ob bei nochmaliger Überführung das Gasvolumen konstant bleibt.

c) Methode von Bunte (Ber. 11, 1123; 1878) mittels fraktionierter Verbrennung durch Palladiumdraht.

Richardt (Journ. f. Gasbeleucht. 47, 590; 1904) bestätigt die Angaben von Haber (Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, 1896), wonach bei Temperaturen unter 450° Methan unter der katalytischen Einwirkung von Palladium nicht verbrannt wird. Über 450° und schon unterhalb der sichtbaren Rotglut verbrennen in allen Fällen bemerkbare Mengen von Methan, wenn die Berührungszeit des Gases mit dem Palladiumdraht genügend lang ist. Bei kurzer Berührungsdauer passiert ein Methanluftstrom den Palladiumdraht ohne nennenswerte Verbrennung selbst bei 600—650°. Hierbei verbrennt aber anwesender Wasserstoff vollständig. Zur Ausführung der Analyse wird eine abgemessene Menge des brennbaren Gases mit Luft gemischt und durch das mit einem kleinen Bunsenbrenner erhitzte Röhrchen geleitet, in dessen Mitte sich der mehrmals zusammengelegte Palladiumdraht befindet (s. S. 301 und 312). Die Hitze darf nicht bis zur Rotglut des Palladiumdrahtes gesteigert werden, da sonst merkbare Mengen von Methan verbrennen. Man erhitzt nach Bunte bis zum Auftreten der Kalium- bzw. Natriumfärbung der Flamme durch das Gas der Capillare) entsprechend einer Temperatur von 550 bis 600°) und leitet einmal schnell das Gasgemenge über. Zur Sicherheit kann man noch ein zweites Mal überleiten, wobei die Temperatur etwas gesteigert werden kann, da jetzt infolge des nun geringen Wasserstoffgehaltes ein Mitverbrennen von Methan nicht mehr zu befürchten ist.

Nach Richardt (l. c.) verhält sich Äthan ähnlich dem Methan. Eine Trennung von Äthan und Methan nach der Methode der fraktionierten Verbrennung ist nicht möglich.

Äthylen beginnt schon bei einer Temperatur von 300° zu verbrennen. Ein Abfraktionieren desselben aus einem Äthan- (Methan-)Äthylenluftgemisch ist nicht durchführbar, weil zur quantitativen Entfernung von Äthylen die Oxydationstemperatur von Methan überschritten werden muß. Die Entfernung von Äthylen geschieht am einfachsten mit Bromwasser.

d) Methode von Jäger (Journ. f. Gasbeleucht. 41, 764; 1898, s. a. Ubbelohde und Castro, ebenda 54, 810; 1911, sowie Terres und Mauguin, ebenda 58, 8; 1915) führt die fraktionierte Trennung von Gasgemischen, welche Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Äthan und Stickstoff erhalten, durch Verbrennen über Kupferoxyd durch.

Die fraktionierte Verbrennung findet in zwei Stufen bei 265—270° und bei heller Rotglut (800—900°) statt. Bei 270° verbrennt nur H_2 und CO, bei Rotglut CH_4 und C_2H_6; als Rest bleibt N_2. Das entstandene Wasser scheidet sich aus. Das Kohlendioxyd nimmt den gleichen Raum ein wie vorher das CO und CH_4, dagegen den doppelten Raum wie vorher C_2H_6, so daß die Volumenverhältnisse sind:

		Vor der Verbrenng.	Nach der Verbrg.	Volumenändg. durch Verbg.
Verbrennend bei 270° (1. Stufe)	für H_2:	1 Vol.	0 Vol.	— 1 Vol.
	„ CO:	1 „	1 „	0 „
Verbrennend oberhalb 270° (2. Stufe)	„ CH_4:	1 „	1 „	0 „
	„ C_2H_6:	1 „	2 „	+ 1 „

Diese Volumenänderungen, verbunden mit der Messung des gebildeten Kohlendioxyds durch Absorption, ermöglichen in jeder Verbrennungsstufe die Menge der obigen Gase zu bestimmen.

Terres (s. o.) kommt zu folgenden Ergebnissen:

Bei Temperaturen bis zu 250—300° verbrennt Wasserstoff über Kupferoxyd immer vollständig.

Kohlenoxyd allein in trockenem Zustande ist bis 305° nur bis zu 90—94% verbrannt.

Gemische von annähernd gleichen Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen bei 300° vollständig.

Die schweren Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen und Äthylen, verbrennen bei 300° auch bei Gegenwart einer gleichen Menge Wasserstoff nicht quantitativ, es tritt zum Teil Kohlenstoffabscheidung ein. (In bezug auf den Vollständigkeitsgrad der Verbrennung zeigt Benzol das gleiche Verhalten wie Acetylen.)

Die Verbrennung des Methans beginnt bei 310°. Gegenwart von Wasserstoff erniedrigt diese Temperatur um einige Grade. Bei Rotglut verbrennt Methan bei hohen Konzentrationen vollständig, bei geringen unvollständig. Wasserstoff ist ohne Einfluß auf die Verbrennung des Methans bei Rotglut. Für die fraktionierte Verbrennungsmethode ist zu berücksichtigen:

1. daß Gemische von Kohlenoxyd und Methan nicht quantitativ zu trennen sind;

2. daß Gemische von annähernd gleichen Gehalten von Kohlenoxyd und Wasserstoff einerseits und Methan andererseits sich bei 300° durch fraktionierte Verbrennung quantitativ trennen lassen.

Der für die Jägersche Methode dienende Apparat (vgl. auch Bd. III, Abschnitt „Gasfabrikation") besteht aus einer Bunte-Bürette mit Niveaugefäß oder entsprechend eingerichtetem Orsat-Apparat, für genaue Analysen eine Drehschmidt-Habersche Quecksilberbürette (bei Dr. Heinr. Göckel, Berlin und Dr. H. Geißler Nachfolger Frz. Müller, Bonn), in welcher das zu untersuchende Gas sich befindet, einer durchsichtigen Quarzglascapillare, die mit ca. 3 g Kupferoxydpulver und an den Enden mit Asbest gefüllt ist, sowie einer mit Lauge gefüllten Hempel-Pipette. Das Kupferoxydröhrchen befindet sich in einem kleinen, aus Schwarzblech gefertigten Öfchen, dessen Temperatur für die Wasserstoff- und Kohlenoxydbestimmung auf 270° gehalten wird. Für die Bestimmung der in der zweiten Verbrennungsstufe zur Ermittlung gelangenden Gase wird die Quarzglascapillare durch eine freie Flamme erhitzt. Bei größeren Methan- (Äthan-)mengen verbrennt man zuerst einen Teil, absorbiert das entstandene Kohlendioxyd, verbrennt

nochmals und wiederholt so oft, bis keine CO_2-Bildung mehr erfolgt. Für genaue Analysen sind Korrektionen anzubringen, 1. dafür, daß das bei der Reduktion entstehende Kupfer einen kleineren Raum einnimmt als Kupferoxyd, 2. daß der freie Sauerstoff, der im Kupferoxydröhrchen und in der Capillare der Hempel-Pipette vorhanden ist, Wasserstoff verbrennt. Die Korrektion für 1 ist meistens zu vernachlässigen, die für 2 zu ermitteln, indem man ein gemessenes Wasserstoffvolumen verbrennt. Es resultiert eine etwas größere Kontraktion, als seinem Volumen entspricht, und die Differenz dieser gegenüber dem Ausgangsvolumen ergibt die anzubringende Korrektion.

Wibant (Chem. Zentralbl. **1914**, II, 351) erzielt durch Mischen des Kupferoxyds mit Cerdioxyd eine wesentliche Beschleunigung der fraktionierten Verbrennung.

c) Kondensation bei tiefer Temperatur und fraktionierte Destillation der Einzelbestandteile.

Lebeau und Damiens (Compt. rend. **156**, 144, 325, 797, 1229 und Chem. Zentralbl. **1918**, I, 1181) haben nach dieser Methode, die kaum mehr als Methode der technischen Gasanalyse angesprochen werden kann, die Bestimmung kompliziert zusammengesetzter Gasgemische, wie z. B. des Leuchtgases, erfolgreich durchgeführt. Bei — 185 bis — 190° erfolgt die Abtrennung von Methan, die des Äthans bei — 150 bis — 140°, des Propans bei — 135 bis — 120° (Burell und Seibert, Chem. Zentralbl. **1914**, II, 802; **1915**, I, 1279 und II, 97).

Bestimmung von brennbaren Gasen und überschüssigem Sauerstoff in Verbrennungsgasen.

Um die geringen Mengen von brennbaren Gasen zu bestimmen, welche in normalen Verbrennungsgasen vorkommen können, sind selbst genaue maßanalytische Verfahren unzureichend. Hier muß die Gewichtsanalyse mit einer während eines längeren Zeitraumes unmittelbar durch die Apparate angesaugten Probe (nicht mit eingeschaltetem Gasometer u. dgl.) ausgeführt werden, indem man 10—20 l Feuergase durch Kalilauge und ein Chlorcalciumrohr, dann durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd und zur Aufnahme des gebildeten Kohlendioxyds und Wasser durch entsprechende Absorptionsgefäße leitet, gleichzeitig aber auch je alle 5 oder 10 Minuten eine Augenblicksprobe macht, um den Gang der Verbrennung verfolgen zu können (Dingl. polyt. Journ. **251**, 323; 1884; Fischers Jahresb. **16**, 1295; 1885; Fischer, Taschenbuch für den Feuerungstechniker, 6. Aufl., S. 42). Durch die weiter unten beschriebenen Apparate für kontinuierliche Gasanalyse ist das Bestimmungsverfahren außerordentlich vereinfacht worden.

Eine alte Methode zur oberflächlichen Beurteilung einer Feuerung ist die Einführung eines brennenden Kienspans in die abziehenden Gase; brennt derselbe weiter, so ist starker Sauerstoffüberschuß vorhanden. In entsprechender Weise wollen Schäffer und Budenberg (D.R.P. 42 393; Zeitschr. f. angew. Chem. **1**, 167; 1888)

sowie Hempel (Chem. Ind. 9, 98; 1886; Gasanalytische Methoden, S. 394) eine Gasflamme in den abziehenden Verbrennungsgasen brennen lassen. Pfeiffer (Journ. f. Gasbeleucht. 41, 605; 1898) will den Sauerstoffüberschuß durch Phosphor, Rygard (ebenda 48, 329; 1905) durch Kohle ermitteln.

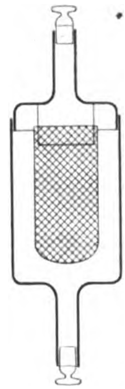


Fig. 6. Staubbestimmungshülse nach Simon.

Bestimmung fester Beimengungen in Gasen.

Diese bestehen meist aus Ruß, manchmal aus Erz-, Metall-, Farbstaub oder Flugstaub aus Röst- und Gichtgasen. Zum Zurückhalten von festen Beimengungen dient vorteilhaft gekrempelte Baumwolle; wo diese bei sauren Gasen nicht anwendbar ist, wird Asbest oder gekörnter Ton (zweckmäßig in heißem Zustande) angewendet. Man füllt ein Chlorcalciumrohr mit diesem Material, trocknet bei 100°, saugt Luft hindurch, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert, und wägt. Hierauf saugt man in langsamem Strome ein größeres Volumen des zu untersuchenden Gases durch das Rohr, trocknet bei 100° und ermittelt die Gewichtszunahme.

Martius (Stahl und Eisen 23, 735; 1903) benutzt zur Staubbestimmung Filterpapier, das zwischen zwei Metalltrichtern eingespannt und gegen Zerreißen durch ein aufgelegtes Metallsieb geschützt wird. Simon (D.R.G.M. 251500, Stahl und Eisen 25, 1069; 1905) bringt Soxhletsche Ätherextraktionshülsen als Filtermaterial in Vorschlag. Sein Apparat (Fig. 6) besteht aus zwei Zylindern, der innere trägt die Staubbestimmungshülse, eine dreifache Ätherextraktionshülse von 28 × 60 mm Abmessung. Die Hülse wird vor und nach dem Versuche bei 105° getrocknet.

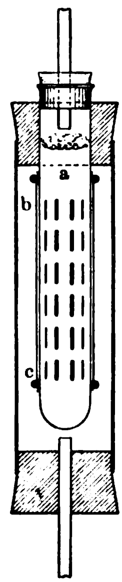


Fig. 7. Staubbestimmungshülse nach Wislicenus.

Wislicenus (s. Müller, Dissertation Dresden 1912) verwendet die in Fig. 7 wiedergegebene Anordnung. *a* ist eine durchlochte oder poröse Porzellankerze, um die Filtrierpapier (z. B. Nr. 589 Blauband von Schleicher & Schüll) mittels Kautschukringen *b*, *c* festgehalten wird. Das zu untersuchende Gas passiert das Filtrierpapier. Ein Wattebausch im Innern der Kerze ermöglicht die Kontrolle der Wirksamkeit des Filters.

Ein Apparat zur Gichtgasstaubbestimmung nach Schröder wird in Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 458; 1907 beschrieben. Der Grobstaub wird in zwei hintereinander geschalteten, vertikal stehenden, innen vernickelten Messingrohren abgeschieden, von denen das zweite eine Querwand eingebaut enthält. Der feine Staub wird durch ein Filter aus Glaswolle zurückgehalten.

Um in Rauchgasen den Gehalt an Ruß zu ermitteln, saugt man durch ein schwer schmelzbares Glasrohr, das mit ausgeglühtem Asbest gefüllt ist, ein gemessenes Gasvolumen, verbrennt den zurückgehaltenen Ruß nach den Regeln der Elementaranalyse im Sauerstoffstrome und absorbiert das getrocknete Kohlendioxyd im Kaliapparate oder im Natronkalkrohr. Einen für den gleichen Zweck geeigneten Apparat beschreibt Gautier (Chem. Zentralbl. **1916**, I, 229).

Über einen von Silbermann (D.R.P. 179 145) patentierten Rauchmesser, der auf der Beobachtung des Schwärzegrades von Rauch mit Hilfe einer belichteten Selenzelle beruht, wird in Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 101; 1907 berichtet.

Apparate zur Untersuchung der Gase [1]).

Diese kann man in zwei Klassen teilen:

1. Das Meßrohr dient gleichzeitig zur Absorption;
2. Meßrohr und Arbeitsrohr sind getrennt.

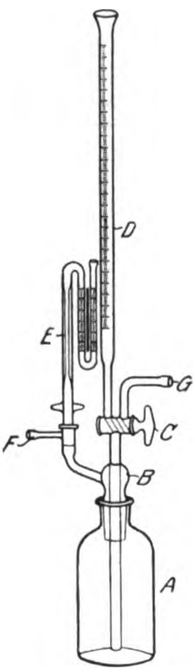


Fig. 8. Gasanalytischer Apparat nach Rüdorff.

Zu den Apparaten der ersteren Art gehören das Eudiometer von Bunsen (Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877) und die Gasbürette von Winkler (Technische Gasanalyse, 3. Aufl., S. 88).

Honigmanns Gasbürette (Winkler, Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 94) besteht aus einer an beiden Enden verjüngten, in $^1/_5$ ccm eingeteilten Meßröhre, die oben durch einen Glashahn abgeschlossen ist und am unteren Ende einen Gummischlauch trägt. Die Absorptionsflüssigkeit befindet sich in einem hohen Glaszylinder, in welchen sich, da der Gummischlauch biegsam ist, die Bürette bis zu einem beliebigen Punkte eintauchen läßt.

Honigmann verwendet die Bürette hauptsächlich zur Kohlendioxydbestimmung in den bei der Ammoniaksodafabrikation verwendeten Gasgemischen. Man saugt bis zur vollständigen Entfernung der Luft das Gasgemisch durch die Bürette, taucht diese bei geschlossenem Hahne in den mit Kalilauge beschickten Glaszylinder bis zum Nullpunkte der Teilung ein, lüftet einen Augenblick den Hahn und mißt so 100 ccm ab. Man taucht nun die Bürette ein wenig über den Nullpunkt ein, wobei sich die innere Wandung mit Kalilauge benetzt, zieht sie dann so weit aus dem Glaszylinder, daß sie über den Zylinderrand zu stehen kommt, das Schlauchende aber in der Absorptionsflüssigkeit verbleibt, und neigt nun nach abwärts. Die Lauge tritt sofort ein und die Absorption ist nach mehrmaligem Schwenken beendet. Man taucht

[1]) Vollständige Zusammenstellung der älteren Apparate s. F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 224—387.

nun die Meßröhre so weit in den Glaszylinder, bis inneres und äußeres Flüssigkeitsniveau gleich hoch stehen, und liest ab.

Gasanalytischer Apparat nach Rüdorff (Journ. f. Gasbeleucht. 8, 258; 1865). Der Apparat besteht in der von Göckel (ebenda 55, 823; 1912) angegebenen Ausführungsform (Fig. 8) aus einer Gasflasche *A* von bekanntem Volumen. In ihrem Flaschenhals befindet sich ein eingeschliffener Glasstöpsel *B*, der einerseits mittels eines Greiner-Friedrichschen Glashahnes *C* mit einer geteilten Bürette *D*, andererseits mit einem Manometer *E* verbunden ist, das durch geeignete Stellung die Flasche mit dem Glasrohr *F* verbindet resp. abschließt. Leichtere Gase als Luft werden bei *F* eingeleitet und verlassen bei *G* die Flasche, schwerere Gase als Luft nehmen den umgekehrten Weg. Nachdem die Flasche mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt und die Manometerflüssigkeit in beiden Schenkeln gleich hoch gestellt und durch Drehung des Manometers Flasche *A* gegen Rohr *F* abgeschlossen ist, wird durch die Bürette Absorptionsflüssigkeit, z. B. Kalilauge für Kohlendioxydabsorption, nach *A* fließen gelassen. Nach beendeter Absorption wird wieder gleicher Manometerdruck hergestellt und das Volumen der nach *A* eingetretenen Absorptionsflüssigkeit abgelesen. Die Bürette ist in Kubikzentimeter und in Prozenten des Gesamtvolumens der Flasche eingeteilt.

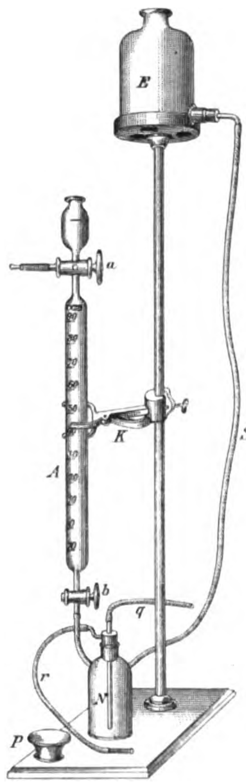
Bunte-Bürette.

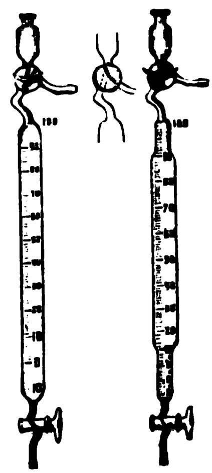
Buntes Gasbürette (Journ. f. Gasbeleucht. 20, 447; 1877, Dingl. polyt. Journ. 228, 529; 1878) ist eine Verbesserung der von Raoult angegebenen Bürette (Compt. rend. 82, 844; 1876). Die Bunte-Bürette in älterer Ausführungsform zeigt Fig. 9. Die neueren Büretten besitzen nicht mehr den Dreiweghahn *a*, sondern an seiner Stelle den Greiner-Friedrichsschen Doppelbohrungshahn (S. 190), oder nach Ubbelohde-Czakó einen 120°-Bohrungshahn, der es erlaubt, entweder die Bürette mit dem Trichter oder mit dem Gasableitungsrohr in Verbindung zu bringen oder die Bürette durch eine Zwischenstellung des Hahnes nach außen hin abzusperren (Fig. 10). Bezugsquelle Dr. Heinrich Göckel & Co., Berlin NW, Luisenstraße. Sehr zweckmäßig sind Büretten mit dem von Berl modifizierten Greiner-Friedrichs-Hahn (vgl. Fußnote S. 205).

Die im nachfolgenden gegebenen Vorschriften sind den als Manuskript gedruckten Leitsätzen „Zum Gaskursus" 1906 von H. Bunte mit dessen Erlaubnis entnommen.

Die brauchbaren Bunte-Büretten müssen folgende Bedingungen erfüllen. Die Capillare unter dem Bodenhahn darf auch beim Schütteln kein Wasser ausfließen lassen. Der Dreiweghahn (oben) muß sich so drehen lassen, daß alle drei Öffnungen verschlossen sind. Bei Anwendung der Greiner-Friedrichs-Hähne mit zwei Schiefbohrungen oder des 120°-Hahns macht das keinerlei Schwierigkeit. Die Hähne sind mit einem zusammengeschmolzenen Gemenge von zwei Teilen Paragummi, zwei Teilen Bienenwachs, 10 Teilen Talg oder einem Gemenge von Vaseline und Parakautschuk (s. S. 184) zu schmieren.

Die Hähne müssen selbst bei starker Luftverdünnung dicht schließen. Das Sperrwasser muß genau die Temperatur des Arbeitsraumes haben, und diese muß während der Analyse ganz gleich bleiben. Die Bürette darf nur am Trichteraufsatze oder an den Capillaransätzen angefaßt werden. Die Teilung ist durch Ausfließenlassen des Wassers von 10 zu 10 ccm nachzuprüfen. Nach der Absorption eines Gases läßt man zuerst





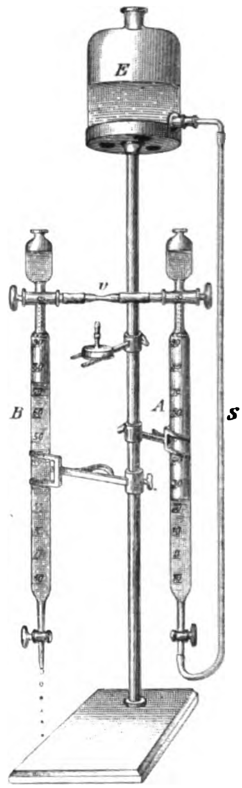


Fig. 9. Bunte-Bürette. Fig. 10. Bunte-Bürette (Modifikation Ubbelohde-Czakó). Fig. 11. Bunte-Bürette.

Wasser von unten aufsteigen und stellt dann den Arbeitsdruck durch Einfließen von Wasser aus dem oberen Trichter her; dieser wird bis zur Marke gefüllt, der obere Hahn geöffnet und 1 Minute gewartet, bis die Oberfläche des Sperrwassers in der Bürette nicht mehr steigt.

Bei Verwendung der Bürette ist besonders darauf zu achten, daß vor jeder Probenahme sorgfältigste Reinigung mit angesäuertem Wasser erforderlich ist. Wird — wie meist bei Feuerungsgasen, Saturationsgasen u. dgl. — nur Kohlendioxyd bestimmt, so wird beim Ansaugen der Probe in eine nicht vollständig gereinigte, von der früheren

Analyse her noch mit Alkali benetzten Bürette der Gasprobe bereits Kohlendioxyd vor der Messung entzogen, die Analyse daher falsch. Dieser Fehler kommt nach den Erfahrungen in der Technik gar nicht selten vor.

Die Entnahme der Gasproben geschieht entweder bei leerer Bürette durch Durchstreichen des Gases von oben nach unten (bei gefülltem Trichter), bis alle Luft verdrängt ist, worauf erst der untere, dann sofort der obere Hahn geschlossen wird, oder bei mit Wasser gefüllter Bürette, indem man den oberen und unteren Hahn öffnet, bis das Wasser etwas unter die Nullmarke gesunken ist, dann erst den oberen, darauf den unteren Hahn schließt. Bei Unterdruck des Gases entnimmt man eine Probe mittels Saugball, Wassersaugflasche oder Wasserstrahlpumpe, die mit der unteren Capillare verbunden werden.

Abmessen des Gasvolumens in der Bürette. Man stellt den Dreiweghahn so, daß alle Öffnungen verschlossen sind, füllt den Trichter mit Wasser bis zur Marke, verbindet den mit Wasser vollständig gefüllten Schlauch der Druckflasche mit dem unteren Hahne und läßt Wasser bis etwa 0,2 ccm unter der Nullmarke einsteigen. Dann öffnet man den Dreiweghahn, worauf etwas Gas entweicht und Druckausgleich stattfindet. Das nachfließende Wasser stellt sich meist auf die Nullmarke ein; sonst liest man ab und rechnet mit dem wirklichen Volum. Dann läßt man etwas Wasser aus dem Trichter durch den Dreiweghahn in einen kurzen Ansatzschlauch nach außen (Stellung ⌋) abfließen und verschließt den kleinen Schlauch durch ein Glasstäbchen; solange der Hahn nicht benützt wird, bleibt er in dieser Stellung. Bei Anwendung der *Berl*schen Hahnmodifikation ist dies besonders einfach durchzuführen. Der Ansatzschlauch kommt hierbei in Wegfall.

Einbringen der Absorptionsflüssigkeiten. Man saugt die Sperrflüssigkeit mittels der Saugflasche ab, wobei man den unteren Glashahn festhält und sofort schließt, wenn das Wasser bis zur Capillare gelangt ist. Nach Abnahme des Schlauches in der Bürette saugt man die Flüssigkeit in der Saugflasche zurück, damit sie nicht abgehebert wird. Dann läßt man *möglichst wenig* von der Absorptionslösung aus einem Porzellanschälchen in die Bürette aufsteigen, schüttelt *nicht zu stark*, spült mit so *wenig* Wasser als möglich aus und besorgt den Druckausgleich von *unten* (s. unter 4).

Die einzelnen Bestandteile werden in folgender Reihenfolge bestimmt:

1. *Kohlendioxyd.* (Bei schwefelwasserstoffhaltigen Gasgemischen ist der Schwefelwasserstoff vorher durch ein vorgelegtes Rohr mit Kupfervitriol-Bimsstein zu entfernen.) Siehe S. 287.

2. *Schwere Kohlenwasserstoffe* (S. 287).

3. *Sauerstoff* (S. 289).

4. *Kohlenoxyd* (S. 292). Man schüttelt nach *Czakó* (Journ. f. Gasbeleucht. 57, 169; 1914) dreimal mit je 5 ccm (nicht mehr) der salzsauren Kupferchlorürlösung (S. 293) jeweils 2 Minuten lang (nicht länger), indem man die Absorptionsflüssigkeit entlang der Bürettenwände in steter Bewegung hält. Nach dem letzten Absaugen läßt man

aus dem Trichter 2—3 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) herabfließen, dann zweimal 2—3 ccm Wasser. Man saugt ab, führt unten 1—2 ccm Kalilauge ein und gleicht nach Absorption der vorhandenen HCl-Dämpfe zunächst von unten durch Aufsteigenlassen von destilliertem Wasser den Druck aus.

5. Wasserstoff. In dem Gase sind jetzt nur noch Wasserstoff, Grenzkohlenwasserstoffe (Methan, Äthan usw.) und Stickstoff vorhanden. Der Wasserstoff wird durch fraktionierte Verbrennung bestimmt, wozu man eine zweite Bürette (*B*) (Fig. 11) braucht. Man mißt in der ersten Bürette (*A*) 22—25 ccm des Gasrestes unter Einstellung des Druckes ab und mischt mit Luft zur Verbrennung des Wasserstoffs. Hierzu öffnet man erst den unteren Hahn, dann den oberen so, daß er nach außen hin kommuniziert, wodurch das Wasser ausläuft und Luft eintritt. Ist der Wasserspiegel bis ca. 5 ccm unter Null gesunken, so schließt man rasch den oberen Hahn, dann den unteren, mischt die Gase durch Schütteln, stellt den Druck auf den der Atmosphäre plus der Wassersäule im Trichter ein und liest ab. Nun füllt man die Hilfsbürette mit Wasser bis zur Capillare und setzt die beiden Dreiweghähne unter Einschaltung eines Palladiumrohrs *C* in Verbindung miteinander. Das letztere ist ein schwer schmelzbares Glasröhrchen oder besser ein durchsichtiges Quarzrohr, 10 cm lang, von 3 mm innerem und 5 mm äußerem Durchmesser. Der Palladiumdraht ist 100 mm lang, 0,5 mm stark; er wird, viermal zusammengelegt, in das Röhrchen bis zur Mitte eingeführt. Diese Stelle läßt man dann durch Erhitzen des Rohrs zusammenfallen, so daß der Draht eingeklemmt wird, während man den übrigen Teil des Rohres mit langfaserigem Asbest lose ausfüllt. Die Verbindung von *C* mit den beiden Büretten *A* und *B* geschieht mittels dickwandiger, kurzer Gummischläuche.

Man stellt nun beide Dreiweghähne so, daß keine der Bohrungen offen ist, füllt den Trichter der Bürette *A* mit Wasser, bringt durch kurzes Öffnen des unteren Hahnes in ihr Unterdruck hervor, dreht beide Dreiweghähne gleichzeitig und rasch so, daß das Palladiumrohr *C* mit dem Inneren beider Büretten kommuniziert, und erhitzt *C*, wodurch die Luft sich ausdehnt und das Wasser aus den oberen Capillaren nach den Büretten zurückdrängt. Man verbindet den Gummischlauch der Druckflasche mit dem unteren Hahn von *A*, öffnet diesen, erwärmt *C* an der Verengung bis zur Gelbfärbung der kleinen Flamme (nicht über 400° C, s. S. 304) und öffnet den unteren Hahn von *B*, so daß das Gas in mäßig raschem Strome aus *A* durch *C* nach *B* übertritt. Das Wasser soll aus *B* im Strahle, nicht in Tropfen austreten, und der Draht soll am Eintrittende des Gases nicht rotglühend werden (weil sonst etwas Methan mit verbrennt). Sobald das Wasser in der Bürette *A* bis oben hin gestiegen ist, schließt man rasch erst ihren unteren Hahn, dann denjenigen von *B* und führt das Gas wie vorhin aus *B* nach *A* zurück, wo man nach Abkühlung den Druck auf das Normale einstellt und abliest und dadurch die Kontraktion bestimmt. Beispiel: Volum des Gasrestes (von 100 Leuchtgas) nach Absorption des CO_2, der schweren Kohlenwasserstoffe, des O und des CO = 85,0 ccm. Hiervon angewendet

22,2 ccm. Verdünnt mit Luft auf 105,3; Volum nach der Verbrennung 85,3, also Kontraktion 19,0; umgerechnet auf 100 ursprüngliches Gas ist die Kontraktion $\frac{19{,}0 \times 85{,}0}{22{,}2} = 72{,}8$. Hiervon ist $\frac{2 \times 72{,}8}{3} = 48{,}5\,\%$ Wasserstoff. Zur Kontrolle bestimmt man den nach der Explosion übrig gebliebenen Sauerstoff, von dem jetzt $^1/_3$ der Kontraktion fehlen muß.

An Stelle der Verbrennungsanalyse kann die Bestimmung des Wasserstoffs nach Paal (s. S. 295) vorgenommen werden. Eine für diesen Zweck bestimmte Flüssigkeitspipette ist von Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW zu beziehen.

6. Methan wird bestimmt (zugleich mit Wasserstoff) durch Explosion eines Teiles des nach den Operationen 1—4 verbliebenen Gasrestes in der „Explosionsbürette" (d. h. einer Bunte - Bürette mit eingeschmolzenen Platindrähten). Man mißt in dieser 12—15 ccm des Gasrestes ab, saugt einen Überschuß von Luft ein, schüttelt um, ermittelt das Volum, saugt das Sperrwasser ab, bewirkt durch den elektrischen Funken (aus einer Tauchbatterie und Induktorium) die Explosion, liest die Kontraktion ab, läßt 1—2 ccm Kalilauge an den Wänden herabfließen und langsam Wasser nachtreten, stellt den Druck ein und bestimmt die Gesamtkontraktion = H_2O und CO_2. Zieht man hiervon den dem H entsprechenden Betrag (aus Bestimmung Nr. 5) ab, so zeigt $^1/_3$ der übrigen Kontraktion das Methan, denn 1 Vol. CH_4 + 2 Vol. O_2 = 0 Vol. CO_2 + 0 Vol. 2 H_2O. Beispiel: Angewendeter Gasrest 12,7 ccm (von einer Gesamtmenge von 85 ccm, die nach der Absorption von CO_2, C_mH_n, O_2 und CO übrig blieben), nach Zufügen von Luft 104,1, also Luft = 91,4. Nach Explosion Gasrest 78,9, also Kontraktion = 25,2, berechnet auf das ganze Gas = $\frac{85 \times 25{,}2}{12{,}7} = 168{,}8$. Hiervon abzuziehen die nach Nr. 5 auf den Wasserstoff fallende Kontraktion von 72,8; bleibt für Methan-Kontraktion 168,8 — 72,8 = 96,0 oder $^1/_3$ davon = 32,0 % Methan.

7. Stickstoff ist der nach Bestimmung der anderen Bestandteile zu 100 fehlende Betrag.

Die Franckesche Bürette (s. hierzu Franzen, Gasanalytische Übungen, S. 31) bietet keine wesentlichen Vorteile gegenüber der einfacheren Bunte - Bürette. Das gleiche gilt von den Vorschlägen von Frommel (Chem. Ztg. **33**, 1302; 1909), Stephenson (Chem. News **101**, 61; 1910) und Charles (Chem. Ztg. **35**, 718; 1911). Zweckmäßige Abänderungen der Bunte - Bürette werden von Schuhmacher (Chem. Ztg. **29**, 365; 1905) und Pfeiffer (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 22; 1907, s. a. Bd. III) beschrieben. Ein praktischer Reise-Gasuntersuchungsapparat nach Bunte ist von Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW beschrieben worden und ist von ihm zu beziehen.

Orsat-Apparate.

Apparate mit getrenntem Meßrohr und Absorptionsraum haben den wesentlichen Vorzug, daß man damit rascher und bequemer

arbeiten kann als mit den Apparaten der eben beschriebenen Art. Der erste derartige Apparat wurde von Regnault und Reiset (Journ. Chem. Soc. 6, 128; 1853) angegeben und später vielfach verbessert (Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 232). Für technische Zwecke war der Apparat von Schlösing und Rolland (Ann. Chim. Phys. 14 [IV], 55; 1868) geeigneter, welcher von Orsat (Ann. des Mines 8 [VII], 485, 501; 1875), Salleron, Ferd. Fischer, Lunge u. a. vielfach verbessert wurde (s. a. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, S. 245—250; Jahresber. 11, 230; 1880).

Ferd. Fischers Modifikation des Orsat-Apparates (zu beziehen von jeder Apparaten-Handlung).

Fig. 12 zeigt den vereinfachten Apparat mit nur zwei Absorptionsröhren D und E; der größere hat noch eine gleiche für Kohlenoxyd.

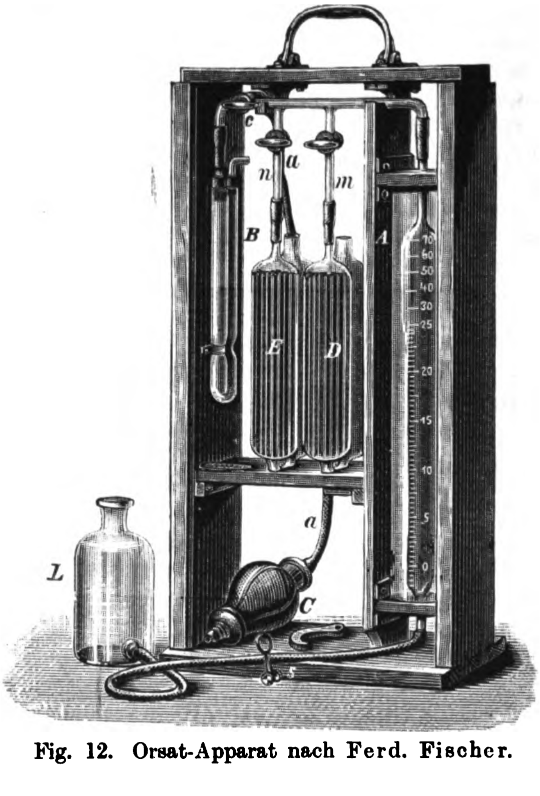


Fig. 12. Orsat-Apparat nach Ferd. Fischer.

Der untere, 25—30 ccm fassende Teil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette A, welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem Zylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in zehntel, der obere in ganze Kubikzentimeter eingeteilt. Das

dickwandige, gläserne Capillarrohr ist an beiden Enden festgelegt, einerseits in einem Ausschnitte der Scheidewand und bei *c* durch eine kleine, an der Decke des Kastens befindliche Stütze. Die drei (bzw. vier) Glashähne schließen sicher dicht und klemmen sich bei nur einigermaßen verständiger Behandlung (Vaseline- oder Hahnfettschmierung) nie fest. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten, um allen Ruß und Staub zurückzuhalten. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch einen Gummischlauch *a* mit dem Gummisauger *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Die Absorption der Gase geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefäßen *D*, *E*, welche durch kurze Kautschukschläuche und Drahtligaturen mit dem Hahnrohre verbunden werden und zur Vergrößerung der Berührungsfläche mit Glasröhren angefüllt sind. Da die Marke *m* sich über dieser Verbindungsstelle befindet, so ist diese stets mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt und daher leicht vollkommen dicht zu halten. Das andere Ende der U-Rohre *E* und *D* ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen, etwa 200 ccm fassenden schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, verbunden.

Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man die Flasche *L* mit angesäuertem und mit Methylorange rot gefärbtem, kochsalzgesättigtem oder glycerinhaltigem Wasser. Zur Füllung der Absorptionsflaschen nimmt man die Stopfen mit den Glasröhren und Gummibeutel ab und gießt in das Gefäß *D* so viel Kalilauge von 1,20—1,28 spez. Gewicht, daß dasselbe etwas über halb damit angefüllt wird. Ferner füllt man zur Absorption des Sauerstoffs das Gefäß *E* mit alkalischer Pyrogallollösung oder Hydrosulfitlösung nach S. 290. Man schließt die Glashähne, stellt den Hahn *c* wagerecht und hebt die Flasche *L* so, daß das Wasser die Bürette *A* füllt, gibt dem Hahn *c* eine Vierteldrehung nach links, so daß die zweite Durchbohrung zum Rohr *B* führt, öffnet den Hahn des Gefäßes *D*, senkt die Flasche *L* und öffnet vorsichtig den auf den Schlauch *s* gesetzten Quetschhahn, so daß die Kalilauge bis zur Marke *m* aufsteigt, worauf der Hahn geschlossen wird. In gleicher Weise werden auch die Flüssigkeiten des Gefäßes *E* bis zur Marke hochgesaugt, wobei das Auge stets auf die a u f s t e i g e n d e Flüssigkeit gerichtet ist. Dann werden die drei Stopfen mit den Glasröhren luftdicht aufgesetzt. In Röhre *B* bringt man lose Baumwolle, setzt die Stopfen wieder ein und verbindet das Röhrchen *n* mittels eines Gummischlauches mit dem Glasrohre oder, bei hohen Temperaturen, Porzellanrohre, welches mit Lehm od. dgl. l u f t d i c h t in den Rauchkanal od. dgl. eingesetzt ist, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhüten (s. S. 283).

Zur Probe, ob der Apparat dicht ist, stellt man den Hahn *c* wagerecht, preßt den Schlauch unmittelbar an dem Rohr im Rauchkanal mittels Quetschhahns oder der Hand fest zu und öffnet den Quetsch-

hahn des Schlauches *s*. Die Wassersäule in *A* sinkt etwas, muß dann aber völlig fest stehen bleiben, da ein fortgesetztes langsames Sinken irgend eine Undichtigkeit verraten würde, die natürlich zunächst beseitigt werden muß, sei es durch besseres Überziehen des Schlauches, festes Eindrücken der Stopfen oder Schmieren der Glashähne mit Hahnfett.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Hahn *c* so, daß die Verbindung mit dem Gummisauger *C* durch das Rohr *B* mit dem Rauchkanal hergestellt ist und saugt durch 10—12maliges Zusammenpressen von *C* so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Nun stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von *s* und senkt die Flasche *L*, so daß sich die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf *c* durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den Glashähnen und der Wassersäule in *A* eingeschlossen.

Zur Bestimmung des Kohlendioxyds öffnet man den Hahn von *D* und hebt *L* mit der linken Hand, so daß beim Öffnen des Quetschhahnes *s* mit der rechten Hand das Gas in die Flasche *D* übertritt, senkt *L* wieder, bis die Kalilauge in *D* etwa zur Schlauchverbindung unter *m* reicht, und treibt das Gas noch einmal durch Heben von *L* in das Kaligefäß. Durch Senken der Flasche *L* und vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes läßt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke *m* aufsteigen, schließt den Glashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche *L* so neben die Bürette, daß das Wasser in beiden Gefäßen gleich hoch steht, schließt den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolum ab. Der Stand des Sperrwassers gibt direkt den Prozentgehalt des untersuchten Gases an Kohlendioxyd. In gleicher Weise läßt man das Gas in das Gefäß *E* zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung gibt die Menge des Kohlendioxyds und des Sauerstoffs zusammengenommen. Durch gleiche Behandlung des Gases in dem Gefäße *d* des großen Apparates (Fig. 13) kann noch das Kohlenoxyd absorbiert werden. Die Absorptionsfähigkeit der Kupferchlorürlösung wird aber schon nach kurzem Gebrauch unsicher (vgl. S. 292).

Ist die Analyse beendet, so stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, hebt *L*, öffnet den Quetschhahn und läßt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt *c* wieder senkrecht, füllt mittels *C* die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe. Man kann so alle fünf Minuten eine bis auf $^1/_2\,^0/_0$ genaue Analyse ausführen.

Wird die Absorption nach längerem Gebrauch oder zahlreichen Analysen (etwa 100 in einem Tage) träge, so entleert man mittels eines kleinen Hebers die Gefäße, spült mit destilliertem Wasser nach und füllt sie von neuem mit Kalilauge, alkalischer Pyrogallussäure- oder Hydrosulfitlösung (bzw. Kupferchlorür). Sollte bei der Arbeit durch

Unachtsamkeit die Absorptionsflüssigkeit in das Hahnrohr steigen, so hebt man die Flasche *L*, öffnet den Quetschhahn und spült so durch das angesäuerte Wasser die Lösung in das Gefäß zurück. Gelingt dieses nicht ganz, so zieht man den Schlauch *a* von Hahn *c* ab, gibt letzterem eine halbe Umdrehung und läßt durch Heben von *L* so lange Wasser durch das Hahnrohr und den Hahn *c* ablaufen (die übrigen sind geschlossen), bis dasselbe unverändert abläuft. Wurde dabei das Sperrwasser in der Bürette unrein, so muß es erneuert werden.

Man stelle den Apparat nie zur Seite, bevor man nicht sämtliche Glashähne neu mit Hahnfett gefettet hat.

G. Lunges Modifikation des Orsat-Apparates (Chem. Ind. **5**, 77; 1882; Dingl. polyt. Journ. **245**, 512; 1882) gestattet auch, den Wasserstoffgehalt der Gase zu bestimmen. Hierbei ist Gefäß *h* (Fig. 13) bis zu einer am capillaren Halse angebrachten Marke

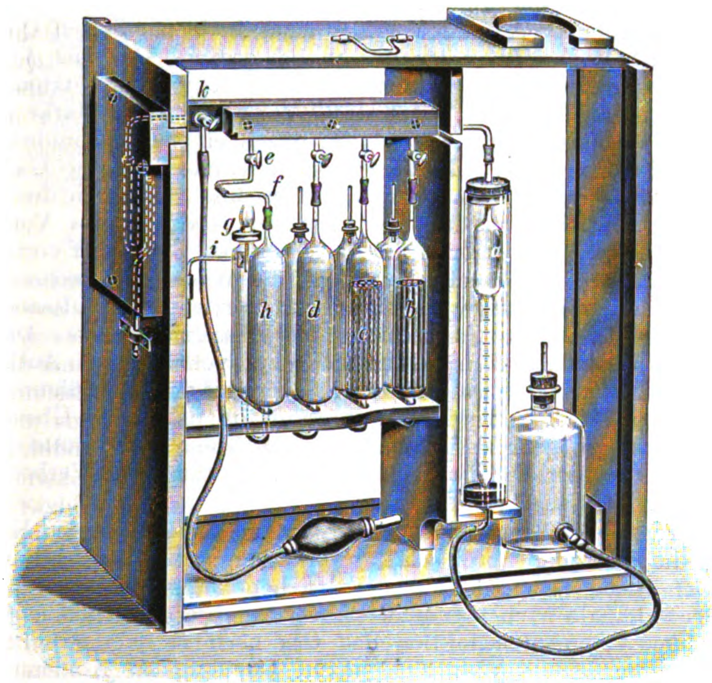


Fig. 13. Orsat-Apparat nach Lunge.

mit reinem Wasser gefüllt. *e* ist ein einfacher Durchgangshahn, an welchen eine zweimal rechtwinklig gebogene Capillare angeschmolzen ist. Die ebenfalls zweimal im rechten Winkel gebogene Verbrennungscapillare *f*, welche ein Schnürchen von Palladiumasbest enthält, kann

durch das leicht bewegliche, in einer federnden Hülse steckende Spirituslämpchen *g* erwärmt werden.

Hat man Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd[1]) zur Absorption gebracht, so bringt man zu dem in der Meßbürette *a* befindlichen Gasreste durch Öffnen des Hahnes *k* und Tiefstellen der Flasche so viel Luft, daß das Gesamtvolumen nahezu 100 ccm beträgt, d. h. nahe den Nullpunkt der Teilung erreicht. Hat man es mit einem besonders wasserstoffreichen Gase zu tun, so saugt man nach der ersten Verbrennung und Feststellung der Volumenkontraktion nochmals Luft ein und verbrennt nochmals. Oder man führt durch *k* Sauerstoffgas statt Luft ein und verbrennt nur einmal.

Hat man nach Zuführung von Luft (bzw. Sauerstoff) das Gesamtvolumen abgelesen, so zündet man das Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungscapillare mäßig, so daß man sie gerade für einen Augenblick anrühren kann, ohne sich die Finger zu verbrennen. Nun hebt man die Standflasche etwas, um das Gas in *a* unter einen geringen Überdruck zu bringen, öffnet Hahn *e* und schickt durch weiteres Heben der Flasche oder durch sanftes Öffnen eines ihr benachbarten Quetschhahnes, nach Hochstellung der Flasche, das gesamte Gas nach *h*, wobei der Palladiumasbest an dem dem Gasstrome entgegengesetzten Ende in lebhaftes Glühen gerät. Hat das Wasser die obere Marke von *a* erreicht, so befördert man das durch dieses einmalige Hinüber- und Herüberführen meistens vollständig von Wasserstoff befreite Gas nach *a* zurück und liest ab. Man wird das Hin- und Herführen des Gases noch einmal wiederholen und sich von der Konstanz des Volumens überzeugen, ebenso auch davon, ob im Gase noch Sauerstoff vorhanden ist. Bei hohen Wasserstoffgehalten (z. B. Wassergas), wenn zuviel Gas für die Verbrennung genommen wurde, reicht der Luftsauerstoff nicht zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffes aus. Die eintretende Volumkonstanz ist dann nicht auf vollständigen Aufbrauch von Wasserstoff, sondern auf den von Sauerstoff zurückzuführen. Man mischt neuerlich Luft zu und beobachtet, ob nun beim Überführen des Gasgemenges über Palladiumasbest das Volumen konstant bleibt. Erst wenn dies der Fall ist, ist die Sicherheit für totale Verbrennung des Wasserstoffs gegeben.

Wie schon S. 292 erwähnt wurde, ist die Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferchlorür keine angenehme quantitative Bestimmung, was man namentlich bei kohlenoxydreichen Gasen zu beachten hat. Man muß deshalb nach beendeter Wasserstoffabsorption und nach Ablesung der Volumenkontraktion das Gas noch in dem Absorptionsgefäße *b* von seinem vom Kohlenoxyd herrührenden Kohlendioxydgehalte befreien und alsdann die Gesamtkontraktion in der Meßbürette *a* ablesen.

[1]) Wenn das Kohlenoxyd nur in geringen Mengen (nicht über 2—3%) vorhanden ist, so kann man zur Bestimmung des Wasserstoffes besser die Absorption durch Kupferchlorür unterlassen und das (seinem Prozentgehalte nach durch einen vorherigen Versuch ermittelte) Kohlenoxyd direkt mit dem Wasserstoff verbrennen.

Beispiel. Ein Generatorgas gab in der Meßbürette *a* folgende Ablesungen:

1. Nach Absorption des Kohlendioxyds 3,2
2. „ „ „ Sauerstoffes 3,2
3. „ „ „ Kohlenoxydes 24,2
4. Nach Vermischung mit Verbrennungsluft 0,9
   (also 24,2—0,9 = 23,3 Luft hinzugeführt)
5. Nach Verbrennung des Wasserstoffes 10,8
   (also 10,8 — 0,9 = 9,9 Kontraktion K)
6. Nach Absorption des beim Verbrennen aus dem unabsorbierten Kohlenoxyd gebildeten Kohlendioxyds 11,4
   (also 11,4 — 10,8 = 0,6 Kohlendioxyd V_{CO_2}).

Man hat also in diesem Generatorgase nach S. 302 b 1 *α*

Kohlendioxyd	3,2%
Sauerstoff	0,0%
Kohlenoxyd	21,6%[1])
Wasserstoff (7,0 — 0,6)	6,4%
Stickstoff und etwas Methan	68,8%
	100,0%

Natürlich läßt sich der Wasserstoff auch durch Absorption nach Paal (s. S. 295) bestimmen. Bedingung ist, wie S. 296 ausgeführt, daß die Sauerstoffbestimmung nicht mit Phosphor vorgenommen werde. Dr. H. Göckel, Berlin NW, liefert Gasanalysenapparate nach Orsat - Brunck - Paal zum Arbeiten mit kolloidaler Palladiumlösung, die sich besonders zur Bestimmung von Wasserstoff in Wasserstoff-Luftgemischen und zur Untersuchung der Auspuffgase von Luftschiffmotoren eignen.

Anderweitige Abänderungen des Orsat-Apparates.

In der Literatur ist eine große Zahl von verschiedenen Ausführungsformen von Orsat-Apparaten für einfache Generator- oder Rauchgasanalyse sowie für Untersuchung komplizierter zusammengesetzter Gasgemische beschrieben worden. Viele von diesen beschriebenen Apparaten sind gar nicht im Handel erhältlich. Wir führen in Kürze nur die wichtigsten Konstruktionen an, mit Hervorhebung der von den vorherbeschriebenen Ausführungen verschiedenen Modifikationen.

Der Orsatapparat von Pintsch (Fig. 14) (bei Julius Pintsch, A.-G., Berlin) enthält eine zylindrische Meßröhre mit Niveaugefäß, fünf Absorptionspipetten (je eine für Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, zwei für Kohlenoxyd und eine Absperrpipette hinter dem Kupferoxydverbrennungsröhrchen) und ein mit Kupferoxyd beschicktes Quarzröhrchen nach Jäger (S. 304).

Der Gasanalysator von Gebhardt (Chem. Ztg. 31, 283; 1907, zu beziehen von A. Primavesi, Magdeburg) dient zur Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffs in Feuergasen. Er besteht aus einer Meßbürette, einem mit Phosphor beschickten Absorptionsgefäße und einer mit Gummipumpe verbundenen Absorptionsflasche.

[1]) Es wurden absorbiert: 24,2 — 3,2 = 21,0% Kohlenoxyd. Ferner nachträglich noch absorbiert 11,4 — 10,8 = 0,6% von der Verbrennung des unabsorbierten Kohlenoxyds.

Beim Apparate zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Rauchgasen von Ströhlein & Co., Düsseldorf (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 323; 1907) drückt das zu untersuchende Gas eine bestimmte Menge Absorptionslauge, indem es diese durchstreicht, in ein Meßgefäß. Aus dem Stande der Absorptionsflüssigkeit in diesem läßt sich sofort der Kohlendioxydgehalt ablesen.

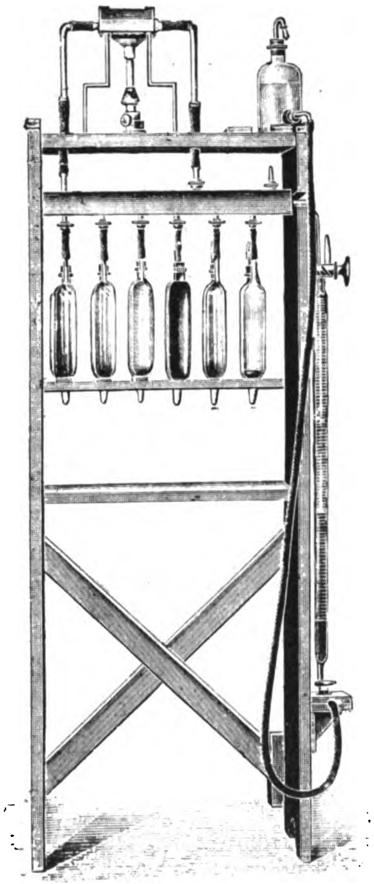


Fig. 14. Orsatapparat nach Pintsch.

Sodeau (Chem. News 89, 61; 1904) gibt einen abgeänderten Orsatapparat zur Bestimmung unverbrannter Bestandteile in Rauchgasen an. In einem Holzgestell sind Niveauflasche, Meßröhre, zwei Absorptionsröhren (für Kohlendioxyd und Sauerstoff) und eine Winklersche Pipette mit elektrisch zur Weißglut erhitzbarem Platindraht montiert. Dadurch ist die Bestimmung von Kohlendioxyd und Sauerstoff durch Absorption, von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Verbrennung möglich gemacht.

Der Apparat von Babb (Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 156; 1905) enthält 6 Absorptionsgefäße mit je 250 ccm Inhalt, ein Explosionsrohr, zwei Trockenbatterien, eine Induktionsspule und zwei Niveauflaschen. Zweckmäßig erscheint hierbei eine abgeänderte Konstruktion der Absorptionsröhren, wobei das zu untersuchende Gas durch die Absorptionsflüssigkeit streichen muß. Bei der Ausführungsform von Bement (ebenda, S. 1252) wird durch eine Kautschukpumpe die Absorptionsflüssigkeit in das Gas eingespritzt.

Barnhart und Randall (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 3, 337; 1908) haben einen modifizierten Orsatapparat angegeben, der sich von dem einfachen Typ nicht nur durch die Form der Absorptionsgefäße, sondern auch deren Anordnung unterscheidet. Das Meßrohr ist oben durch einen Sechsweghahn abgeschlossen, an dessen Capillarröhren radial die Absorptionspipetten angeschlossen sind. Ähnlich ist der Apparat von Wilhelmi (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 872; 1911).

Einen recht zweckmäßigen Apparat stellt nach den Entwürfen der Gasmotorenfabrik Deutz die Glasinstrumentenfabrik Dr. Siebert & Kühn, Cassel, her (Chem. Ztg. 32, 880; 1908).

In einem tragbaren Kasten sind vier Absorptionsgefäße derart angeordnet, daß sie beim Gebrauch herausgenommen und, wie Fig. 15 zeigt, auf die Bodenplatte des Kastens als Unterlage aufgesetzt werden können.

Die Absorptionsgefäße sind auf einer Messingunterlage drehbar, so daß sie nacheinander mit der Meßbürette (Fig. 16) durch ein kurzes Schlauch- oder Gasrohrstück verbunden werden können.

Die Bauart der Absorptionsgefäße zeigt Fig. 17. In die weiten Hälse der Gefäße *A* sind als Deckel Glasglocken eingeschliffen, die sich über durchlöcherte Einsatzgläser legen. Bei der Prüfung wird die Absorptionsflüssigkeit durch das unter Druck eingeführte Gas in den äußeren Ringraum verdrängt, wodurch an den Glasstäben *G* große Absorptionsflächen freigelegt werden. Bei den für die Absorption von Sauerstoff bestimmten Gefäßen werden Phosphorstangen angewendet. Die Meßbüretten (Fig. 16), die mit oder ohne Absperrhahn ausgeführt werden, sind geteilte Glasrohre *B* mit gläsernem Kühlmantel *M* und oben eingeschmolzenen Platinelektroden zum Entzünden verbrennbarer Gasgemische. Der erforderliche Strom wird von einer kleinen Trockenbatterie geliefert. Nicht zündfähige Gasreste, z. B. von Abgasen, werden in einer besonderen Quarzglaspalladiumasbest-Capillare (Fig. 18) verbrannt.

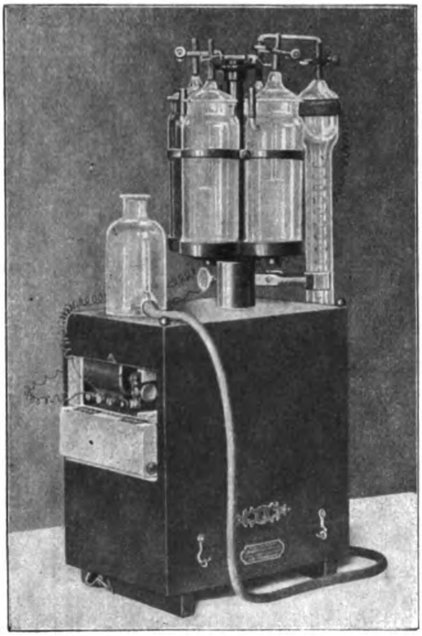


Fig. 15. Gasanalysenapparat der Gasmotorenfabrik Deutz.

Durch Absorption wird der Gehalt des Gases an Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff, durch Verbrennung Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan ermittelt.

Der Apparat von Bertelsmann und Hörmann (Fig. 19) (bei Paul Altmann, Berlin NW, Luisenstraße) stellt den Übergang von Orsat-Apparat zum Hempel-Apparat dar. Je nach der Anzahl und Art der zu bestimmenden Gase werden an den Meßapparat verschiedene Pipetten angeschaltet, die zur Bestimmung schwer absorbierbarer Gasbestandteile, wie z. B. Kohlenoxyd, behufs besseren Schüttelns ab- und angeschaltet werden können.

Der Apparat von Wencélius (Stahl und Eisen 22, I, 664; 1902, gefertigt von Ströhlein & Co., Düsseldorf) dient speziell für die Untersuchung von Generator- und Hochofengas. Es sind zwei Meßbüretten

von 100 ccm Inhalt, die eine für Ablesungen von 0—50, die andere für solche von 50—100 ccm, ferner Absorptionsgefäße für Kohlendioxyd und Sauerstoff vorgesehen. Die Verbrennung der brennbaren Bestandteile geschieht in einer erhitzten Platincapillare. Aus der Kontraktion, der Verbrennungskohlensäure und der Bestimmung des noch vorhandenen Sauerstoffs können nach S. 302 die Gehalte an Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan ermittelt werden.

Fieber (Chem. Ztg. 29, 80; 1905 und 34, 331; 1910) hat einen Apparat mit vier Absorptionsgefäßen und einer kugeligen Explosionspipette mit

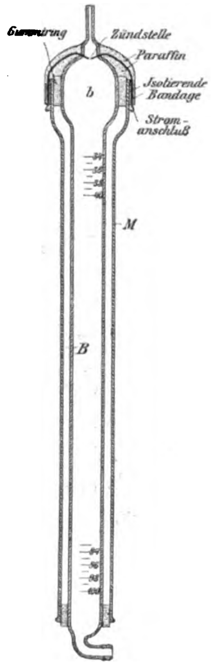


Fig. 16. Meß- und Explosionsbürette.

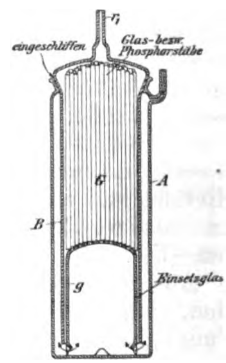


Fig. 17. Absorptionsgefäß.



Fig. 18. Quarzglaspalladiumasbest-Capillare.

besonderer Niveauflasche angegeben (Verfertiger: W. J. Rohrbeck Nachf., Wien I). Ähnlich ist der Apparat von B. Neumann (Chem. Ztg. 29, 1128; 1905). Die Apparate von Hankus (Stahl und Eisen 23, I, 261; 1903, gefertigt von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin), und Hahn (Journ. f. Gasbeleucht. 49, 367, 474; 1906, bei Corn. Heinz, Aachen) haben vier Absorptionspipetten für Lauge, rauchende Schwefelsäure, Pyrogallol und ammoniakalische Kupferchlorürlösung und ein wassergekühltes Verbrennungsgefäß mit Platinspirale. Die Apparate sind mit besonders wirksamen Absorptionsgefäßen „Strahlsaugern“, (Nowicki, Chem. Zentralbl. 1905, II, 919) ausgerüstet. Ebenfalls mit wirksamen Absorptionspipetten und einem Verbrennungsgefäß nebst

Akkumulator ausgerüstet ist der Apparat nach Schmidt und Desgraz (Verfertiger: Dr. R. Hase, Hannover).

J. Pfeiffer beschreibt einen zweckmäßig abgeänderten Orsat-Apparat (Journ. f. Gasbeleucht. 51, 523; 1908), bei dem der Capillarfehler vermieden wird. Es sind ein Meßrohr, drei Absorptionspipetten und eine mit Quecksilber gefüllte Explosionspipette vorgesehen. Um auch geringe Mengen unverbrannter Gase, die unmittelbar nicht zur Explosion gebracht werden können (z. B. Auspuffgase von Großgasmaschinen) zu bestimmen, ist eine vierte Pipette mit Zink und Schwefelsäure für Herstellung von reinem Wasserstoff gefüllt, vorhanden.

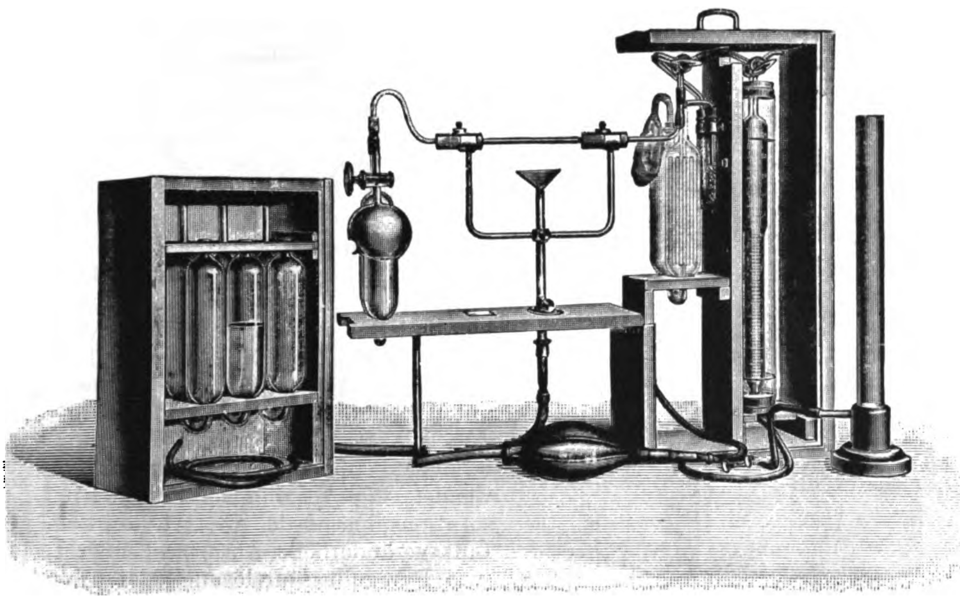


Fig. 19. Gasanalysenapparat von Bertelsmann und Hörmann.

Zur Untersuchung von Grubengasen dienen die sog. Grisoumeter (Verfertiger: E. Heinz, Aachen; G. A. Schultze, Charlottenburg), welche durch eine elektrisch zum Glühen zu bringende Platinspirale das Methan-Luftgemisch verbrennen. Aus der Kontraktion und der Verbrennungskohlensäure wird nach S. 301 der Gehalt an Methan ermittelt. Für Ermittlung geringer Methangehalte schlägt Cl. Winkler (Techn. Gasanalyse, S. 179) die Verbrennung des Methans und titrimetrische Bestimmung der entstandenen Kohlensäure vor.

Der Jellersche Apparat (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 692; 1896) zur Bestimmung geringer Kohlenoxyd- und Methangehalte in Grubenwetterströmen wird von Wendriner (ebenda 17, 1062; 1904) empfohlen.

Genaueres über die Analyse von Grubengasen findet sich bei O. Brunck, Chemische Untersuchung der Grubenwetter, Freiberg 1920.

Hempels Gasbürette mit Absorptionspipetten.

W. Hempel (Gasanalytische Methoden, Braunschweig) hat die Ettlingsche Gaspipette (vgl. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 241) in mannigfaltiger Weise ausgebildet. Seine Gasbürette (Fig. 20) besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in mit Blei beschwerte Holzfüße eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, dünnen Gummischlauch miteinander in Verbindung stehen.

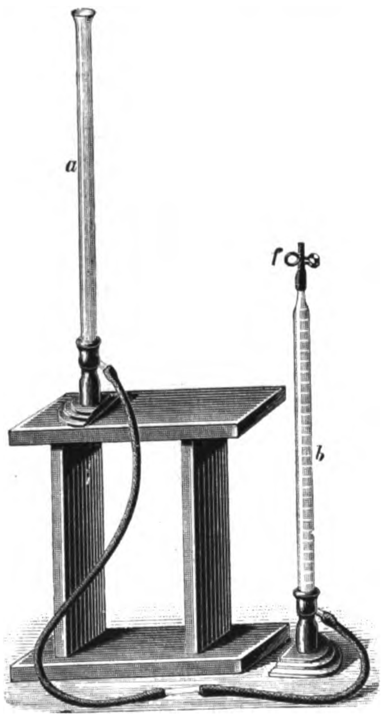


Fig. 20. Gasbürette nach Hempel.

Die Absorptionspipette (Fig. 21) besteht aus zwei großen Kugeln *a* und *b*, welche durch die Röhre *d* miteinander verbunden sind, und dem doppelt gebogenen, $^1/_2$ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glasrohre („Capillarrohre") *c*. Kugel *a* faßt etwa 100 ccm, *b* 150 ccm, damit, wenn *b* mit 100 ccm Gas gefüllt ist, noch hinlänglicher Raum für das Absorptionsmittel darin bleibt.

Die Absorptionspipette für feste Reagenzien ist wie die vorige konstruiert, nur daß sie statt der Kugel *b* einen zylindrischen Teil *a* (Fig. 22) hat, welcher durch einen unten befindlichen halsförmigen Ansatz mit festen Körpern (Phosphor u. dgl.) gefüllt werden kann. Man wendet die zusammengesetzte Absorptionspipette da an, wo an der Luft veränderliche Absorptionsmittel (wie Pyrogallussäurelösung oder ammoniakalisches Kupferchlorür) oder lästige Dämpfe ausstoßende Substanzen (wie Brom) benutzt werden. Die eigentliche Absorptionsvorrichtung ist bei dieser Pipette *a* und *b*, während das Kugelpaar *c* und *d* nach Eingießen von etwas Wasser einen hydraulischen Verschluß bildet.

Zur Füllung der Pipetten mit Absorptionsflüssigkeit gießt man bei der einfachen Absorptionspipette (Fig. 21) die Flüssigkeit in den weiten Rohransatz von *a* und saugt die in *b* befindliche Luft durch das Capillarrohr *c* vorsichtig ab. Nach der Füllung soll die Kugel *b* vollständig und bis in die heberförmige Biegung des Capillarrohres hinein gefüllt sein, während die Kugel *a* nahezu leer bleibt. Die Füllung der zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 22) geschieht am besten dadurch, daß man auf das Kautschukende des an die Kugel *a* angeschmolzenen Capillarrohres ein wenigstens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingießt.

Zur Ausführung der Analyse entfernt man die Verbindungscapillare *E* (Fig. 23), hebt die vorher mit Wasser gefüllte Standröhre *B* mit der linken Hand empor und öffnet mit der rechten den Quetschhahn *f* der Meßröhre *A*, bis diese gefüllt ist und das Wasser auszutreten beginnt. Nunmehr verbindet man den Schlauch des Quetschhahnes *f* mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Standröhre auf den Boden des Zimmers und läßt das Gas durch Öffnen des Quetschhahnes *f* in die Meßröhre eintreten.

Um nun 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, füllt man in die Bürette zunächst etwas mehr als 100 ccm Gas, preßt dasselbe durch Heben der Standröhre auf ein kleineres Volumen als 100 ccm zusammen, klemmt den Verbindungsschlauch bei *g* mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand ab, senkt das Standrohr wieder und läßt nun durch vorsichtiges Lüften des Schlauches so viel Wasser zurücktreten,

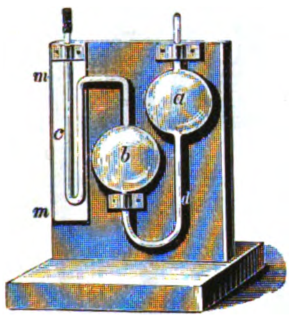


Fig. 21. Absorptionspipette nach Hempel.

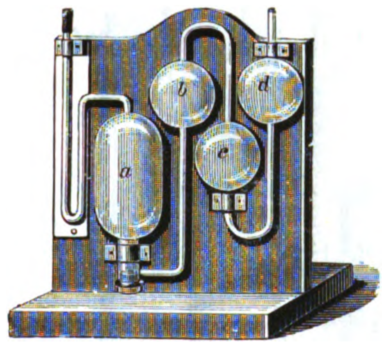


Fig. 22. Absorptionspipette für feste Reagenzien nach Hempel.

daß die Nullmarke eben erreicht wird. Öffnet man dann den Quetschhahn *f* des Meßrohres einen Augenblick, so gleicht sich der Druck mit dem der äußeren Atmosphäre aus. Die Bürette enthält nunmehr 100 ccm Gas, wovon man sich durch eine Kontrollablesung bei in eine Ebene gebrachten Oberflächen der die Röhren erfüllenden Wassersäulen überzeugt.

Hierauf wird in der aus Fig. 23 ersichtlichen Weise die Pipette durch die Verbindungscapillare *E* mit der Bürette verbunden. Um zu vermeiden, daß hierbei kleine Luftblasen eingeschlossen werden, füllt man vor dem Einstecken der Verbindungscapillare das über dem Quetschhahn *f* befindliche Gummistück mit Wasser, steckt die Verbindungscapillare in das Gummistück, wodurch sie sich vollständig mit Flüssigkeit füllt, und schiebt sie in das mit zwei Fingern der rechten Hand gefaßte und dabei durch Breitdrücken von ihrem etwaigen Luftinhalt entleerte Gummistück *i* der Pipette. Öffnet man hierauf den Quetschhahn *f*, indem man gleichzeitig die Standröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptions-

pipette. Ist das Gas übergeströmt, so läßt man noch etwa $^1/_2$ ccm Wasser nachtreten, wodurch das Capillarrohr ausgespült und von dem vorher darin enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich nun zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Capillare erfüllenden Wasser, abgeschlossen. Jetzt löst man, nachdem die Bürette mittels des Quetschhahns *f* geschlossen ist, die Verbindung mit derselben und bringt durch gelindes Schwenken der Pipette das Gas zur Absorption. Dann verbindet man Bürette und Pipette wieder und läßt, indem man das Standrohr auf den Fußboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man acht hat,

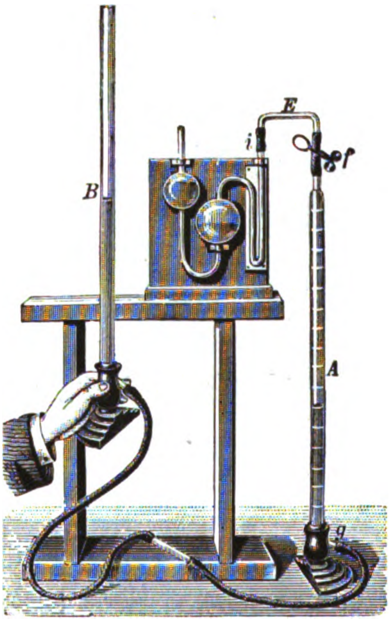


Fig. 23. Gasanalyse nach Hempel.

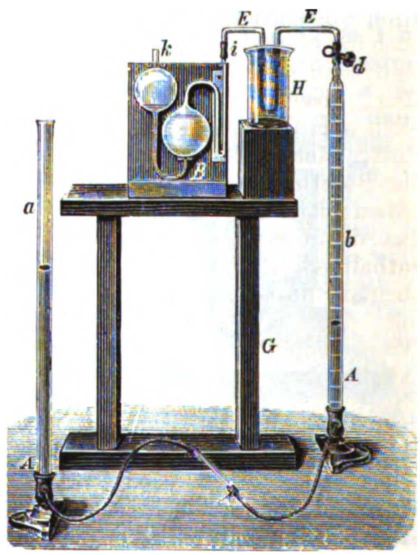


Fig. 24. Wasserstoffbestimmung nach Hempel.

daß das Absorptionsmittel nur bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettencapillare, nicht aber in die Verbindungscapillare *E* dringt. Man schließt den Quetschhahn, entfernt die Pipette, hebt die Standröhre so hoch, daß beide Wasserspiegel in gleiche Ebene fallen, und liest ab.

In gleicher Weise kann man bei jedesmal gewechselter Pipette einen zweiten, dritten usw. Gasbestandteil zur Absorption bringen.

Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan wird zunächst der Wasserstoff durch Palladiumschwamm absorbiert und hierauf das Methan durch Explosion verbrannt. Während reines Palladium sich indifferent gegen ein Gemisch von Wasserstoff, Methan und Stickstoff verhält, tritt beim Zusammenbringen dieser Gase mit oxydulhaltigem

Palladium zunächst eine teilweise Verbrennung des Wasserstoffes unter Freiwerden von Wärme ein, welche das beigemengte metallische Palladium auf die Temperatur bringt, wo es große Massen von Wasserstoff durch Okklusion absorbieren kann. Der Vorgang bei dieser Reaktion ist also teils Verbrennung, teils Okklusion.

4—5 g Palladiumschwamm werden in Portionen von etwa je 1 g auf dem Deckel eines Platintiegels bis nahe zum Glühen erhitzt, damit er sich oberflächlich mit der zur Reaktion nötigen Oxydulhaut überzieht. Man füllt nun ein U-Rohr (von 4 mm lichter Weite und 20 cm Gesamtlänge) mit 4 g dieses präparierten Palladiumschwammes an, stellt es in ein Becherglas *H* (Fig. 24) und füllt dasselbe mit warmem Wasser, welches man auf 90—100° erhitzt. Dieses heiße Wasser dient anfangs zum Einleiten der Reaktion, späterhin zur Abkühlung, damit infolge zu hoher Temperatur nicht auch das Methan teilweise verbrenne. Man mißt nun das nach Entfernung aller absorbierbaren Bestandteile bleibende Gasgemisch von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in der Bürette und verbindet mit derselben mittels der capillaren Röhre *E* das die U-förmige Palladiumröhre enthaltende Becherglas und letzteres ebenfalls durch eine Capillarröhre *E* mit einer bis etwa unter *i* mit Wasser gefüllten Gaspipette, welche lediglich dazu dient, ein wiederholtes Überführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Man verwendet dazu zweckmäßig die mit destilliertem Wasser gefüllte Explosionspipette (Fig. 25). Man treibt nun das Gas nach dem Öffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *a* dreimal hin und her durch das Palladium. Hierauf ersetzt man das heiße Wasser im Becherglas durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zweimal hin und her, um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt so, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen. Führt man dann das Gas so weit in das Meßrohr, daß das Wasser in der Pipette wieder bei *i* steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt + der Menge Sauerstoff, welche in dem U-Rohre vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt läßt sich ein für allemal dadurch ermitteln, daß man das mit Palladium gefüllte U-Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschließt und es durch Einstellen in Wasser auf etwa 9° abkühlt, dann durch eine Capillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in

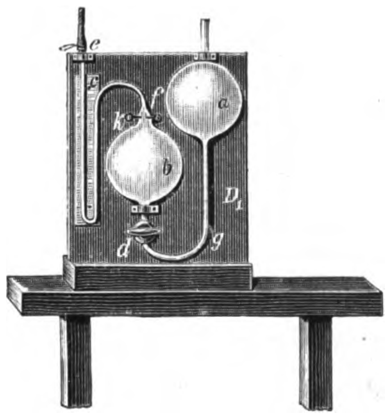


Fig. 25. Explosionspipette nach Hempel.

siedendes Wasser die Temperatur auf 100° bringt. Die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91°, also dem dritten Teil des eingeschlossenen Gasvolumens.

Das Palladium wird nach der Reaktion regeneriert, indem man zunächst durch Überleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so daß das Palladium sich als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten läßt und dann, wie oben angegeben, durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydiert. Da keine Luft dem Gasreste beigemischt werden muß, so kann derselbe unverdünnt und in seiner ganzen Menge verwendet werden. Dagegen versagt das Verfahren nach Drehschmidt leicht bei Gegenwart von Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Salzsäure u. dgl.

Natürlich kann der Wasserstoff auch nach dem Paalschen Verfahren bestimmt werden. Göckel hat eine für diesen Zweck umgeänderte Hempelsche Pipette beschrieben.

Das nach Absorption des Wasserstoffs durch Palladium noch übrige Gemenge von Methan und Stickstoff wird nun in die Explosionspipette (Fig. 25) gebracht. Dieselbe besteht aus den beiden 150 bis 200 ccm großen, durch das Rohr *g* miteinander verbundenen Kugeln *a* und *b*, an welche sich das Capillarrohr *c* anschließt. Bei *f* sind zwei feine Platindrähte eingeschmolzen, die in leitender Verbindung mit den kupfernen Ösen *k* stehen; bei *d* befindet sich ein großer, schwach gefetteter Glashahn. Die Pipette ist mit verdünnter Kalilauge oder Wasser gefüllt.

Man führt nun zunächst das in der Bürette abgemessene, zu untersuchende Gas ein, dann die zu dessen Verbrennung nötige Luft, so daß die Capillare *c* vollständig mit Wasser erfüllt ist. Man verschließt hierauf den Glashahn *d* und das Gummistück mit einem starken Quetschhahn und Glasstöpsel, mischt die Gase durch Schütteln und bringt zur Explosion, indem man die Ösen *k* mit den Poldrähten eines Induktionsapparates in Verbindung bringt und den Strom schließt. Hierauf öffnet man den Hahn *d* und absorbiert das gebildete Kohlendioxyd durch Schütteln. War die Pipette statt mit verdünnter Kalilauge mit Wasser gefüllt, so führt man den Gasrest nach der Verbrennung in die Gaspipette mit Kalilauge über und aus dieser in die Bürette. Der dritte Teil der Kontraktion entspricht dem Volumen des Methans. Der so gefundene Wert, von der Gesamtmenge des zu verbrennenden Gases abgezogen, entspricht dem Stickstoff. Enthält der zu explodierende Gasrest auf 100 Vol. nicht brennbaren Gases weniger als 26 Vol. brennbares Gas, so mischt man Knallgas zu, und zwar in solchem Verhältnisse, daß das zu explodierende Gemenge alsdann 26—64 (am besten 26—40) Vol. brennbares Gas enthält.

Diesem etwas mißlichen Explosionsverfahren ist die von Cl. Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 286; 1889) vorgeschlagene explosionsfreie Verbrennung des Methans mittels eines elektrisch glühenden Palladiumdrahtes oder die Verbrennung mit der Drehschmidtschen Platincapillare (Ber. 21, 3245; 1888) vorzuziehen.

Einige Abänderungen der Hempelschen Apparate seien erwähnt: Babitt (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1026; 1904) beschreibt einen feststehenden Hempel-Apparat, bei dem Meßrohr und Pipetten an einer Gleitstange aufgehängt sind. De Voldere (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 344; 1907) empfiehlt eine Modifikation, bei der das Niveaurohr durch eine Niveauflasche mit Seitenrohr, das Meßrohr durch eine Pfeiffersche Bürette (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 22; 1907) ersetzt ist. Hill (Proc. Chem. Soc. 24, 95; 1908) bringt an der abwärts geführten Verbindungscapillare einen Dreiweghahn an, Spencer (Ber. 42, 1786; 1909) empfiehlt einen Spezialhahn, um das Verbindungsröhrchen zwischen Meßbürette und Absorptionspipette zuverlässig mit Flüssigkeit füllen zu können. Auf ähnlichem Prinzipe beruht die Ausführung des Apparates nach Gwiggner (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 642; 1910). Göckel (Journ. f. Gasbeleucht. 54, 228; 1911) empfiehlt zusammengesetzte Hempelpipetten mit Ventilstab, so daß beim Schütteln der Pipette ein Überspritzen von Absorptionsflüssigkeit in Sperrwasser vermieden wird.

Über einen zur Untersuchung von Generatorgas, Mischgas oder Wassergas geeigneten Apparat von F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 591; 1890) vgl. man die 6. Auflage dieses Werkes S. 267 ff.

Apparate für schnelle und kontinuierliche Gasanalyse.

In den letzten Jahren haben die Methoden und Apparate für schnelle und kontinuierliche Gasanalysen immer größere Verbreitung gefunden. Da von den in der Literatur beschriebenen Ausführungsformen viele im Handel nicht erhältlich sind (Samter, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1851; 1907), so sollen im nachfolgenden nur jene Konstruktionen beschrieben werden, welche tatsächlich in der Praxis angewendet und von Spezialfirmen bezogen werden können (vgl. auch Braun, Journ. f. Gasbeleucht. 63, 310, 325, 344, 388; 1920).

In den meisten Fällen handelt es sich um schnelle oder kontinuierliche Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes von Rauchgasen zur Kontrolle des Heizers, doch können die angegebenen Apparate auch zur Bestimmung anderer Gasbestandteile verwendet werden.

Die Beurteilung einer Feuerung kann in Hinsicht auf die rasch wechselnde Zusammensetzung der Verbrennungsgase nicht durch Analyse einer Durchschnittsprobe [1]), sondern durch eine Reihe von rasch hintereinander ausgeführten Einzelanalysen, am besten mit Hilfe von kontinuierlich arbeitenden Analysenapparaten erfolgen. Es kommt darauf an, dem Heizer so rasch als möglich Angaben über den Stand der Feuerung zu geben, damit er rechtzeitig jene Maßregeln ergreifen kann, um zu einem möglichst hohen Kohlendioxydgehalt in den Rauchgasen zu kommen.

---

[1]) Bei über Wasser aufgefangenen Gasproben tritt besonders bei längerem Verweilen des Gases über der Sperrflüssigkeit eine starke Absorption einzelner Gasbestandteile ein, welche bei der nachfolgenden Analyse ein durchaus falsches Bild der ursprünglichen Gaszusammensetzung gibt.

Die Luxsche Gaswage (Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N) ist durch die Schnellgaswage (bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg) verbessert worden. Ein Mikromanometer wird mit einem 2 m langen Glasrohre, das abwechselnd mit dem zu untersuchenden Verbrennungsgase, dann mit Luft gefüllt werden kann, in Verbindung gebracht. Das spezifische Gewicht der Verbrennungsgase hängt hauptsächlich von der Menge des in ihnen enthaltenen Kohlendioxyds ab. Das Mikromanometer gibt direkt die Prozente Kohlendioxyd an. Eine Saug- und Druckpumpe ermöglicht, das gläserne Standrohr rasch mit Luft bzw. dem zu untersuchenden Gasgemische zu füllen. Eine andere Lösung des Prinzipes der Luxschen Gaswage stellt der Ökonometer von Arndt (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1851; 1907) dar.

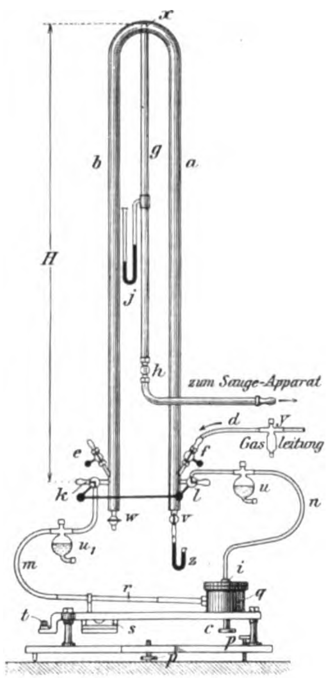


Fig. 26. Rauchgasanalysator, System Krell-Schultze.

Eine vollständig selbsttätig erfolgende Angabe des Kohlendioxydgehaltes geschieht beim Rauchgasanalysator, System Krell-Schultze (Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingen. **1900**, 157, zu beziehen bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg). Die Wirkungsweise des Apparats erfolgt ebenfalls durch Feststellen der Gewichtsunterschiede einer Gas- und einer Luftsäule von gleicher Höhe. Durch ein kommunizierendes Röhrenpaar mit gleich langen Schenkeln *a* und *b* (Fig. 26) wird einerseits das zu untersuchende Gas, andererseits Luft durchgesaugt. Der Gewichtsunterschied beider gleichhoher Gassäulen wird durch ein empfindliches Mikromanometer (*q*, *r*) angezeigt. Der jeweilige Stand der Meßflüssigkeit im Mikromanometer kann durch eine Lichtquelle photographisch ununterbrochen aufgezeichnet werden. Zweckmäßig wird der Apparat gegenüber den Kesselfeuerungen aufgestellt und mit Fernablesung ausgerüstet, so daß der Heizer von seinem Stande aus den Kohlensäuregehalt der Rauchgase ablesen kann. (Schematische Abbildungen und ausführliche Beschreibung gibt Dosch in seinem Buche: „Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel“ **1907**, 225 und Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 473; 1907.)

Diese auf dem Prinzip des hydrostatischen Druckunterschiedes konstruierten Apparate lassen sich natürlich auch für alle anderen Gasgemische brauchen, sofern ihre Bestandteile große Unterschiede im spezifischen Gewichte aufweisen.

Weniger empfindlich als die eben beschriebenen Apparate sind jene Konstruktionen, bei denen das Kohlendioxyd absorbiert wird und die Volumenunterschiede vor und nach der Absorption registriert werden. Ihr Vorteil ist die bequeme Registrierung, ihr Nachteil, daß sie periodisch funktionieren, indem sie nur etwa alle 5 Minuten eine Analyse ausführen und registrieren, da zur vollständigen Absorption das Gas einige Zeit mit dem Absorptionsmittel in Berührung bleiben muß. Das Prinzip dieser Apparate besteht darin, daß ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gases abgesaugt, hierauf durch Natronkalk oder Kalilauge das Kohlendioxyd entfernt und das Volumen des Gases nach durchgeführter Absorption gemessen und registriert wird.

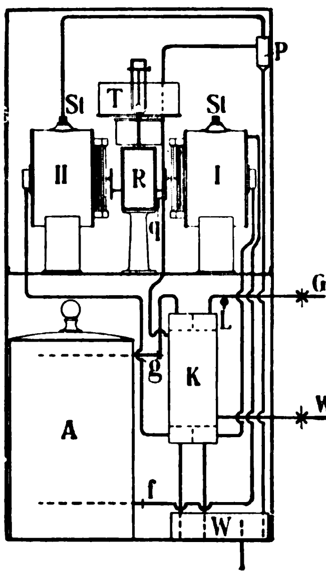


Fig. 27. Gasprüfer, System Pintsch.

Der einfachste Apparat dieser Art ist der „Combustion Tester" von Craig, dessen Konstruktion darauf beruht, daß zwischen zwei synchron laufenden Gasuhren ein Natronkalkabsorptionsapparat eingeschaltet ist, und daß aus der Differenz der Umlaufszahlen der Zeiger direkt der Kohlendioxydgehalt abgelesen werden kann (Chem. Trade Journ. 18, 445; 1896).

Der registrierende Gasprüfer „System Pintsch" (Zeitschr. f. Dampfkesselbetrieb 53, 537; 1909; s. a. Winkelmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 213; 1914) (zu beziehen von Julius Pintsch, A.-G., Berlin) (Fig. 27) stellt eine für die Industrie recht brauchbare Ausführungsform des Craigschen Apparates dar. Der Gasprüfer „System Pintsch" besteht aus zwei Gasmessern I und II, einem Registrierwerk *R*, einem Kühler *K*, einer Ätzkalk enthaltenden Absorptionsbüchse *A* und einer Pumpe *P*. Diese Pumpe *P* saugt stündlich ca. 40 l zu untersuchenden Gases durch den Apparat. Es tritt bei *G* ein, geht durch die erste Kammer des Kühlers *K*, wird dann im Gasmesser *I* gemessen und durch Durchleiten durch die mit Kalk gefüllte Absorptionsbüchse *A* von Kohlensäure befreit. Weil das Gas durch diesen chemischen Vorgang erwärmt wird, muß es durch die zweite Kammer des Kühlers *K* geführt werden, damit es wieder die vorige Temperatur erhält. Darauf wird das Gas im Messer *II* gemessen und gelangt von dort aus durch die Pumpe *P* und den Wasserkasten *W* ins Freie. Das Wasser tritt bei W_1 in den Apparat ein, durchfließt den Kühler *K* und kommt schließlich zur Wasserstrahlpumpe *P*; dort saugt es das Gas an und gelangt mit ihm zusammen in den Wasserkasten *W*, von wo es durch einen Überlauf abfließt.

Die beiden Gasmesser sind mit Paraffinöl gefüllt und so eingestellt, daß der Messer *II* bei ausgeschalteter Absorptionsbüchse um etwa 4% langsamer läuft als Messer *I*, um eine sogenannte Leerlaufregistratur zu erzielen. Diese besteht aus 3—4 mm langen Strichen, deren obere Enden an der Nullinie (s. die Diagramme) liegen müssen. In einer Stunde werden durchschnittlich 20—25 Analysen registriert.

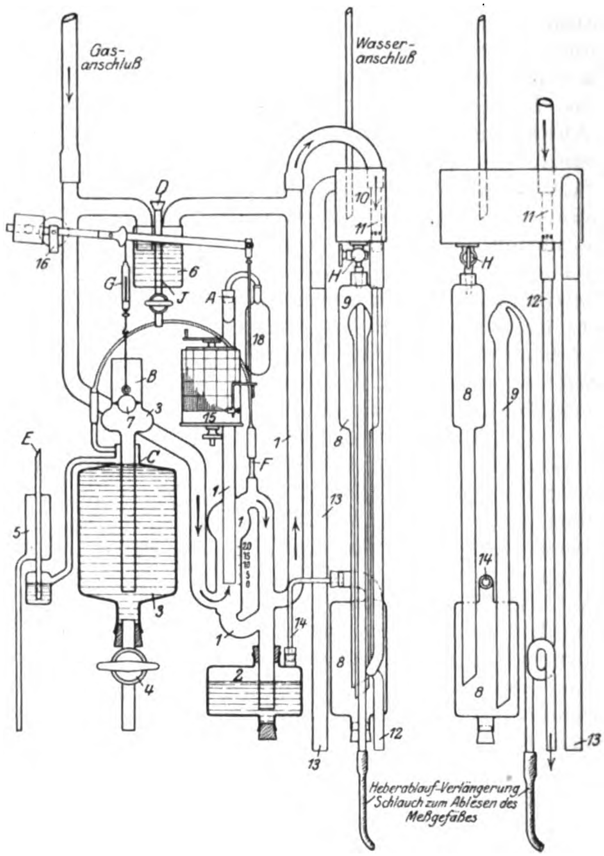


Fig. 28. Selbstanalysator „Ados".

Auf ähnlichem Prinzip aufgebaut ist der Luftüberschußmesser von Lomschakoff (Journ. f. Gasbeleucht. 63, 325; 1920).

Der weitverbreitete Selbstanalysator „Ados", Modell F 1918, (Fig. 28) ist von der Ados G. m. b. H., Aachen, zu beziehen.

In den Wassereinlaufkasten *10* läuft durch die angeschlossene Leitung Wasser. Ein Teil dieses Wassers tritt durch kleine Öffnungen in die Saugdüse *11* und erzeugt durch sein Abfließen durch Absaugerohr *12* ein Vakuum in dem Meßgefäß *1* und seinen Verbindungsarmen zur

Saugdüse und zum Anschluß des Apparates an die Rauchgasleitung, so daß Rauchgase fortlaufend durch das Meßgefäß *1* strömen.

Ein weiterer Teil des Wassers fällt durch den Regulierhahn *H* in das senkrechte Wassereinlaufrohr und hierauf in das Kraftwerk *8*, in welchem ein Heber mit Ablaufrohr *9* angeordnet ist. Die durch *14* in Sperrflüssigkeitstopf *2* übertretende Druckluft verdrängt die Sperrflüssigkeit (destilliertes Wasser) in das Meßgefäß *1* bis zur Marke *F* im Capillarröhrchen. Selbsttätig schließt nun diese Sperrflüssigkeit den Gas-Ein- und -Austritt, so daß ein bestimmtes Gasquantum unter einem beliebigen Vakuum abgefangen ist. Bei weiterem Steigen werden die Gase auf Atmosphärendruck komprimiert. Sobald dieser Atmosphärendruck um ein geringes überschritten wird, treten die Gase durch das Mittelrohr des Meßgefäßes in den Gummibeutel *18* oder in eine ähnliche, demselben Zwecke dienende Vorrichtung. Erreicht die Sperrflüssigkeit das Mittelrohr, so wird die Verbindung mit dem Gummibeutel unterbrochen und es sind von dem Nullpunkt der Skala bis zur Marke *F* am Capillarrohr 100 ccm Gas unter Atmosphärendruck abgefangen. Bei weiterem Steigen der Sperrflüssigkeit bis an die Capillare werden diese 100 ccm Gas durch den engen Verbindungsschlauch auf das Absorptionsmittel (Kalilauge 1,27) gedrückt. Dieses wird nach unten gedrückt und steigt im Glöckchen hoch, später den im zylindrischen Teil am Schreibzeugbalken aufgehängten Kugelschwimmer *7* anhebend.

Hat nun die Sperrflüssigkeit die Marke *F* im Capillarrohr erreicht, so hat gleichzeitig das in den Kraftwerkbehälter einfallende Wasser die Scheitelhöhe des Hebers *9* erreicht und nun beginnt ein lebhaftes Abhebern des Kraftwerkes, wodurch Sperrflüssigkeit und Absorptionsmittel ihren alten Stand wieder erreichen.

Beim Rücktritt der Gase in das Meßgefäß *1* kann man an der Meßgefäßskala nochmals den Prozentsatz der absorbierten Gase ablesen und die geschriebene Aufzeichnung kontrollieren, indem man das Ineinandertreten des Meßgefäß- und des Mittelrohr-Flüssigkeitsspiegels beobachtet. Unterkante Meniscus beim Zusammentreffen dieser beiden Spiegel ergibt den Prozentsatz der absorbierten Gase.

Durch längeres Zudrücken, gegebenenfalls mittels einer Schlauchquetsche, in diesem Augenblicke der Analyse erreicht man ein nochmaliges Zurücktreiben der bereits untersuchten Gase auf das Absorptionsmittel und kann man somit durch eine zweite Untersuchung mit demselben Gas die Aufnahmefähigkeit des Absorptionsmittels nachprüfen. Diesen Vorgang kann man beliebig oft wiederholen.

Hat nun der Heber das Kraftwerk leer gehebert, so tritt durch Luftzufuhr eine Unterbrechung des Abheberns ein und eine neue Analyse beginnt in derselben Art.

Die Geschwindigkeit in der Reihenfolge der einzelnen Analysen reguliert man durch den Hahn *H*.

Sobald die Sperrflüssigkeit in dem Meßgefäß *1* den Ein- und Austritt der Zuführungsarme abgeschlossen hat, findet ein Durchsaugen der Gase unter Überwindung der kleinen Sperrflüssigkeitshöhe (Glycerin,

Öl oder Glycerinersatz) durch das Sperrgefäß *6* statt, so daß also dauernd ein Gasstrom durch den Apparat hindurchzieht, aus dem in bestimmter Reihenfolge Gasproben für Untersuchung entnommen werden.

Der „Ados“-Apparat kann auch zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in Gasen dienen. Als Absorptionsmittel dienen Jodlösung oder konzentrierte Kalilauge, je nachdem, ob neben Schwefeldioxyd noch Kohlendioxyd vorhanden ist. Er kann ferner zur Sauerstoffbestimmung herangezogen werden durch Benutzung eines mit Phosphorstückchen gefüllten Absorptionsgefäßes. Für Ammoniak-, Stickoxyd- und Chlorbestimmungen ist der Apparat ebenfalls verwendbar.

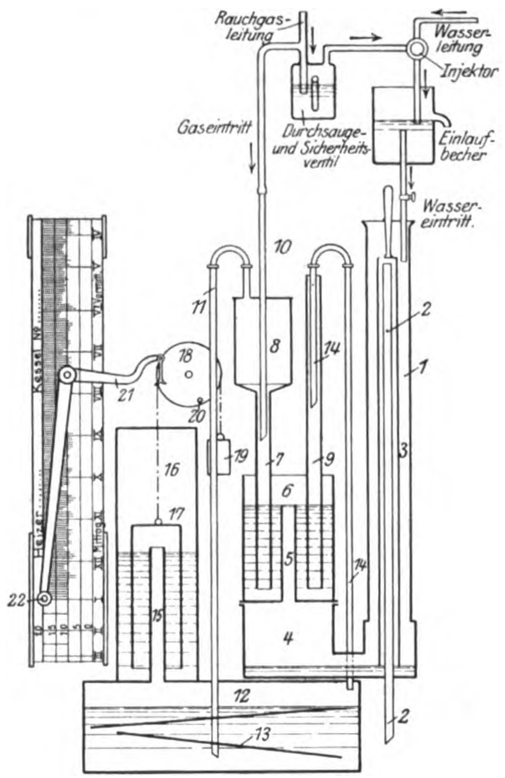


Fig. 29. Eckardtscher Rauchgasprüfer.

Der Feuerungskontrollapparat Aci von Arndt wird von der Gesellschaft für Kohlenersparnis in Köln hergestellt und arbeitet nach gleichem Prinzip wie der Adosapparat.

Sehr gut bewährt hat sich der „Eckardtsche Rauchgasprüfer“ (bei J. C. Eckardt, Stuttgart-Cannstadt) (Fig. 29).

Durch die Tätigkeit eines mit Wasserdruck von 1—2 Atmosphären betriebenen Injektors und Saughebers 1, 2, 3 wird vermittels des Rohrs *10* in das Meßgefäß *8* eine genau gemessene Gasmenge eingesaugt und das Gas hierauf in die Absorptionsflüssigkeit gedrückt, wo es längs der geneigten Flächen *12*, *13* in die Höhe steigt. Der nicht absorbierte Gasanteil hebt die mit einer Registriervorrichtung ausgestattete Glocke *17*. Nach dem Sinken des Wasserspiegels infolge Ablaufen des Hebers *1*, *2*, *3* wird das vorher verschlossene Rohr *14* freigegeben und das nicht absorbierte Gas tritt ins Freie, während gleichzeitig eine neue Gasmenge in *8* abgemessen wird.

Der Heizeffektmesser Monopol (bei Kurt Steinbock, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, beschrieben in Dosch, Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel, S. 233, sowie Zeitschr. f. angew. Chem. **20**,

1851; 1907), sowie der Ökonograph (hergestellt von der Allg. Feuerungstechnischen Gesellschaft, Berlin W, Wilhelmstraße) und der Monoapparat der Firma H. Maihak A.G., Hamburg, beruhen auf dem gleichen Prinzip wie der oben beschriebene Heizeffektmesser Ados.

Der Apparat von Schlatter und Deutsch, Budapest, „Coometer" genannt (gefertigt von Michael Pal & Co., London SW, beschrieben von Samter, Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 73; 1908) ist ganz aus Metall gefertigt und führt vier Analysen in der Minute aus. Durch eine Pumpe wird das zu untersuchende Gas angesaugt, dann durch feine Öffnungen in die Absorptionsflüssigkeit eingedrückt, wodurch eine sehr rasche Absorption ermöglicht wird. Der nicht absorbierte Gasrest betätigt eine Anzeigevorrichtung, welche direkt Prozente Kohlendioxyd angibt. Der Apparat wird mit sichtbarer Registriervorrichtung versehen.

Eine weitere Klasse von rasch arbeitenden automatischen Apparaten für kontinuierliche Gasanalyse beruht darauf, daß das zu untersuchende Gas in zwei Leitungen in den Apparat eingeführt, aus einem dieser Ströme der zu bestimmende Gasbestandteil durch Absorption entfernt und sein Prozentgehalt aus dem Druckunterschied der beiden Gasströme bestimmt wird.

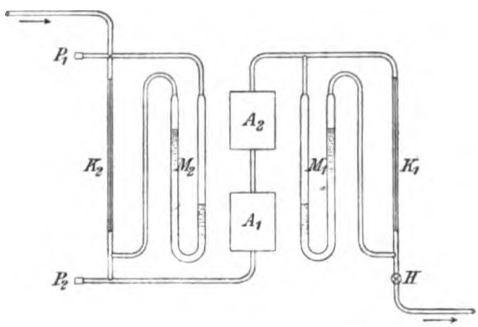


Fig. 30. Autolysator von Strache, Jahoda und Genzken.

Der Autolysator von Strache, Jahoda und Genzken (Chem.-Ztg. **30**, 1128; 1906; Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 57; 1907; Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingen. **1908**, 1040; Journ. f. Gasbeleucht. **54**, 548; 1911 und ebenda **63**, 349; 1920, zu beziehen von der Prof. Dr. Strache Wassergas- und Patentverwertungs-Gesellschaft m. b. H., Wien) besteht in folgend beschriebenen Vorrichtungen:

Das Gas wird von einer Wasserstrahlpumpe durch ein Capillarrohr K_1 (Fig. 30) gesogen, und mit Hilfe des Regulierhahnes H wird der mit dem Differentialmanometer gemessene Druckunterschied gleichgehalten. Dadurch bleibt die in der Minute durch K_1 hindurchgesogene Gasmenge gleich. Dieselbe Gasmenge wird aber auch noch durch ein zweites Capillarrohr K_2 gesogen und zwischen K_1 und K_2 werden die Absorptionsgefäße A_1 und A_2 eingeschaltet. Soll nun auf Kohlendioxyd geprüft werden, so werden die Absorptionsgefäße mit Natronkalk gefüllt. Ist kein Kohlendioxyd im Gas, so zeigt das bei K_2 angeschlossene Differentialmanometer M_2 genau den gleichen Ausschlag wie M_1; das ist dann der Nullpunkt der Teilung.

Beim neuen Modell sind einige Nachteile der alten Konstruktion vermieden. Der Druck des zuströmenden Gases wird hierbei durch

einen Vordruckregler konstant gehalten, die Saugwirkung, die nach dem Passieren der ersten Capillare K_2 eintritt, wird vom Registrator aufgezeichnet. H_2 (Fig. 31) stellt den Vordruckregler dar. Der geregelte Vordruck ist an dem Flaschenmanometer M_3 abzulesen, welches gleichzeitig als Sicherheitsventil fungiert. Das Gas passiert zuerst die Capillare K_2 und gelangt dann in ein großes Absorptionsgefäß A. Zwischen dem Ende der Capillare K_2 und dem Absorptionsgefäß ist das Manometer M_2 bzw. ein Registrator für die Saugwirkung angeschlossen. Nach dem Absorptionsgefäß passiert das Gas die Capillare K_1 und einen Druckdifferenzregler. Fig. 32 zeigt einen Schnitt des neuen Apparates. Bei E tritt das Gas in einen mit Chlorcalcium gefüllten Trockner C und angeschlossenem Filter F. Beim Hahn D_1 des Rohres C tritt das Gas in den eigentlichen Autolysator, streicht zu-

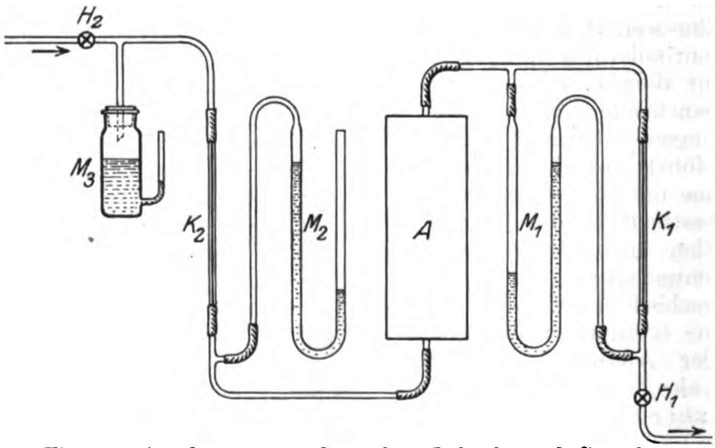


Fig. 31. Autolysator von Strache, Jahoda und Genzken.

nächst durch den Trockner U, gelangt dann in den Vordruckregler V, dann durch das Rohr *5* in die Capillare K_2, die sich gemeinsam mit der Capillare K_1 in einem mit Wasser gefüllten Zylinder befindet, um die Temperatur der beiden Capillaren gleichhoch zu halten. Durch das Rohr *8* gelangt das Gas in das Absorptionsgefäß. Das Absorptionsgefäß A ist mit Natronkalk und mit Chlorcalcium gefüllt. An das Rohr *8* ist die Abzweigung *12*, welche zum Registrator B führt, angeschlossen. Das Gas tritt weiter durch das Rohr *10* in die Capillare K_1 und durch das Rohr *14* in den Differenzregler R. Bei *16* ist ein Differentialmanometer M_1 angeschlossen, das die von der Capillare K_1 hervorgerufene Druckdifferenz abzulesen gestattet. Schließlich gelangt das Gas durch das leere Gefäß W in den Hahn D_2 zur Pumpe P.

Die Angaben des Instrumentes ermöglichen eine fortlaufende, ununterbrochene Anzeige, wobei die Anzeige innerhalb einer Minute nach Eintritt des Gases in den Apparat erfolgt. Ferner ermöglicht das Verfahren von Strache eine Fernanzeige, da der Manometerstand mit Hilfe

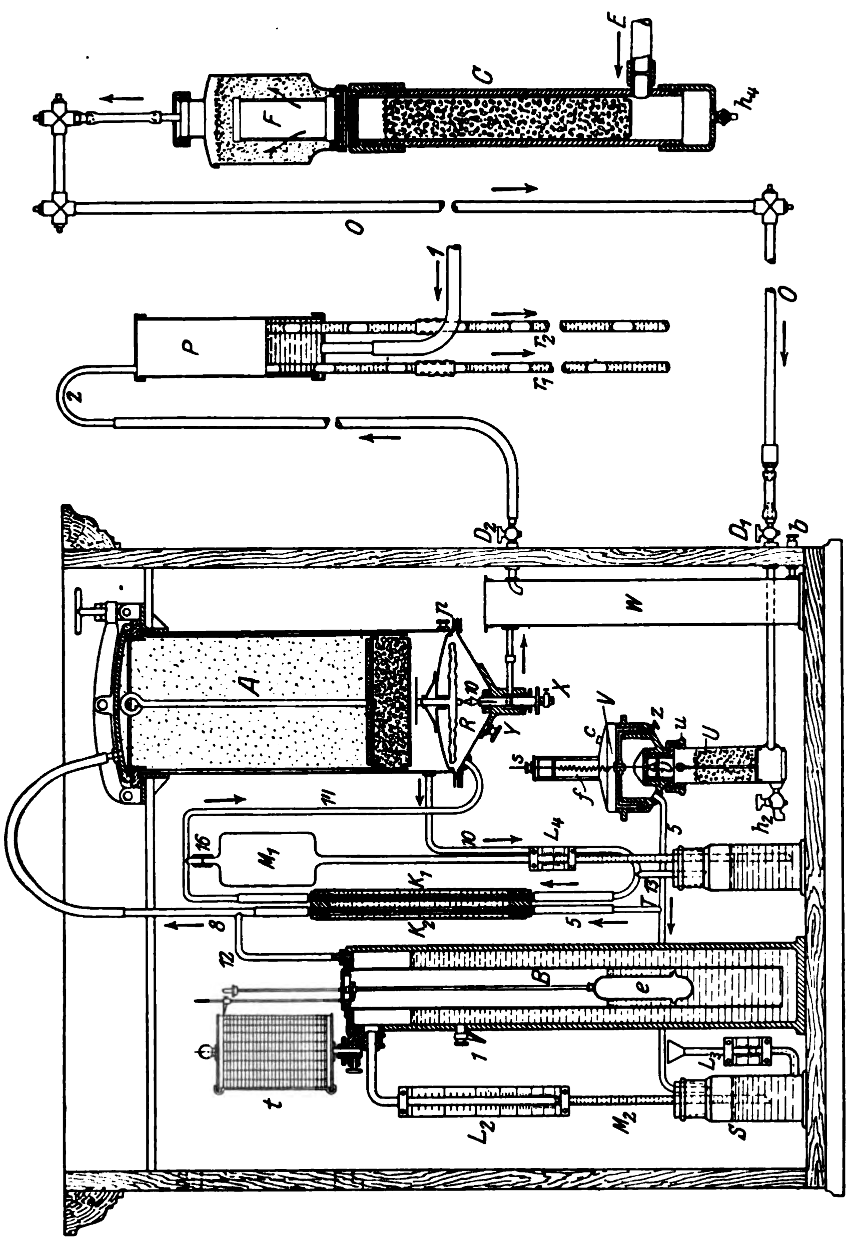


Fig. 32.

dünner Bleirohre auf beliebige Entfernung gebracht und registriert werden kann. Naturgemäß kann man noch andere absorbierbare Gasbestandteile, z. B. schweflige Säure oder irgend welche andere Volumenänderungen, z. B. den Wasserstoffgehalt des Sauerstoffs, durch Verbrennung bestimmen.

Der Apparat von Jones (D.R.P. 209 686, U.S.Pat. 854 696, beschrieben Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 3, 124; 1908) beruht auf dem gleichen Prinzip wie der Autolysator, ist aber weniger zu empfehlen.

Braun (Journ. f. Gasbel. 63, 244, 310, 325, 388; 1920) hat mehrere automatische Gasanalysenapparate vergleichend untersucht und kommt bezüglich der im nachfolgenden angeführten Apparate zu folgenden Schlußfolgerungen:

Die Inbetriebsetzung der Apparate bereitet, sofern die beigegebenen Vorschriften beachtet werden, keinerlei Schwierigkeiten. Der Bedarf an Absorptionsmitteln ist den Kosten nach annähernd gleich, bei dem Autolysator kommen die Kosten für die Trocknung der Gase noch hinzu. Die Sperr- und Betriebsflüssigkeiten bedürfen praktisch keiner Erneuerung.

Der Bedarf der Apparate an Betriebswasser innerhalb 24 Stunden beträgt ungefähr:

Ados	1,0 cbm
Ökonograph	0,4 „
Eckardt	0,7 „
Pintsch	1,3 „
Autolysator	4,3 „

Die von den Apparaten stündlich angesaugte und davon zu den Analysen verarbeitete Menge von Rauchgasen, sowie die stündliche Analysenzahl beträgt im Durchschnitt:

	angesaugte Gasmenge Liter	verarbeitete Gasmenge Liter	stündliche Analysenzahl
Ados	100	1,0	10
Ökonograph	45	2,0	20
Eckardt	60	3,5	35
Pintsch	55	55,0	15
Autolysator	40	40,0	fortlaufend

Die Abweichungen der Apparatangaben von den Stundenmittelwerten betragen in Prozenten der untersuchten Gasmenge:

Ados	0,6—0,28 %
Ökonograph	0,14—0,99 %
Eckardt	0,19—0,84 %
Pintsch	0,08—0,76 %
Autolysator	0,14—0,51 %

Die Mittelwerte der Anzeigen weichen in Prozenten der untersuchten Gasmenge von der jeweils tatsächlichen Zusammensetzung des zur Untersuchung verwendeten Gasgemisches ab bei:

Ados	0,009—0,16
Ökonograph	0,04 —0,80
Eckardt	0,06 —1,32
Pintsch	0,14 —1,07
Autolysator	0,26 —3,89 nach Korrektur der Skala 0,1—1,62.

Optische und akustische Analyse der Gase und Dämpfe.

Durch Untersuchung der Absorptionsspektren ist die qualitative Ermittlung von Gasbestandteilen eines Gasgemenges möglich (s. hierzu Warburg und Leithäuser, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1173; **1908**, I, 922; Ann. d. Physik **28**, 313; 1909 und Robertson und Napper, Journ. Chem. Soc. **91**, 761; 1907), indes ist diese qualitative Methode noch nicht für die technische Gasanalyse herangezogen worden. Sie ist aber nach Warburg und Leithäuser besonders für die Unterscheidung der bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Sauerstoff-Stickstoffgemische entstehenden Stickstoff-Sauerstoffverbindungen geeignet (s. a. Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1326; 1912).

Auf die technische Anwendung der quantitativen optischen Gasanalyse hat zuerst Haber aufmerksam gemacht. Mit Löwe gemeinsam hat Haber das Gasrefraktometer (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1717; 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 460; 1907; s. a. Stuckert, ebenda **16**, 37; 1910, D.R.P.173 957) und das Laboratoriums-Interferometer (Haber und Löwe, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1393; 1910; Stuckert, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 37; 1910, D.R.P. 230 748 und 239 120) beschrieben. Ein tragbares Interferometer für Gase und Flüssigkeiten ist von Löwe (Physikalische Zeitschr. **11**, 1047; 1910; Zeitschr. f. Instriumentenkunde **30**, 321; 1910) angegeben worden. Alle diese Instrumente werden von der Firma Carl Zeiß, Jena, in verschiedenen Ausführungsformen (z. B. für Untersuchung von Grubenluft) gebaut.

Die Anwendung optischer Methoden zur Gasanalyse beruht auf dem Gesetz, daß die brechende Kraft eines Gasgemisches, d. h. der um 1 verminderte Brechungsexponent sich additiv aus den brechenden Kräften der Komponenten zusammensetzt. In nachfolgender Tabelle sind die Brechungsexponenten von Gasen und Dämpfen bei 0° (nach Landolt-Börnstein-Roth) angegeben. In dieser Tabelle bedeuten μ den relativen Brechungsexponenten, bezogen auf Luft als Einheit, n den absoluten Brechungsexponenten (gegen den luftleeren Raum).

Die gasrefraktometrische Bestimmung eines Gases in einem Gasgemisch wird um so genauer ausgeführt werden können, je größer der Unterschied der Brechungsexponenten der Gasbestandteile ist. So ist die Ermittlung von Argon in Luft in Hinblick auf die wenig verschiedenen Brechungsexponenten auf diesem optischen Wege kaum auszuführen, hingegen ist die Bestimmung von Benzoldampf in Luft mit sehr großer Genauigkeit möglich.

a) Anorganische Stoffe	μ	n_0	b) Organische Stoffe	μ	n_0
		1,00			1,00
Helium	0,119	00349	Methan	1,51	0443
Neon	0,229	00671	Acetylen	2,06	0605
Wasserstoff	0,4735	01387	Methylalkohol	2,12	0620
Wasserdampf	0,88	0257	Äthylen	2,50	0731
Sauerstoff	0,9228	02704	Äthan	2,62	0769
Argon	0,958	0281	Acetaldehyd	2,76	0811
Luft	1,000	0293	Methylchlorid . . .	2,97	0870
Stickoxyd	1,016	0297	Äthylalkohol	2,97	0871
Stickstoff	1,0712	0298	Methyläther	3,04	0891
Kohlenoxyd	1,145	0335	Aceton	3,74	1079
Ammoniak	1,293	0379	Propylen	3,82	1120
Krypton	1,46	0427	Essigsäureäthylester .	4,79	1402
Cyanwasserstoff . . .	1,49	0438	Chloroform	4,91	1436
Kohlendioxyd . . .	1,529	0448	Äthyläther	5,20	1521
Chlorwasserstoff . .	1,53	0449	Pentan	5,75	1711
Stickoxydul	1,763	0516	Tetrachlorkohlenstoff	6,08	1779
Schwefelwasserstoff .	2,20	0644	Benzol	6,23	1823
Schweflige Säure . .	2,33	0682			
Xenon	2,40	0703			
Schwefeltrioxyd . .	2,52	0737			
Chlor	2,64	0773			
Phosphorwasserstoff .	2,69	0789			
Cyan	2,92	0854			
Brom	3,87	1132			
Kohlenoxychlorid . .	3,96	1159			
Schwefelkohlenstoff .	5,07	1485			

Das Gasrefraktometer von Haber beruht auf der Messung der Verschiedenheit der Brechungsindices verschiedener Gase. Das Versuchsgas strömt beim Gasrefraktometer unter gewöhnlichem Druck durch ein Prisma, dessen brechender Winkel 160° beträgt. Auf das Prisma ist ein besonders konstruiertes Fernrohr gerichtet. Durch geeignete Konzentration und Reflexion der von einer Lichtquelle ausgehenden Strahlen läßt sich der Rand eines Bildes beobachten, der bei Änderungen des Brechungsvermögens der Gase im Prisma auf einer im Bildfelde angebrachten Skala hin und her wandert. Um die Kantenverschiebungen bequem meßbar zu machen, bedient man sich eines Mikroskops. Durch Einführung einer Projektionslampe oder photographischen Kamera an Stelle des Mikroskops läßt sich Fernablesung oder photographische Aufzeichnung ermöglichen.

Bei der Analyse von Rauchgasen wird der vom Kohlendioxydgehalt abhängige Brechungsexponent mit dem von Luft gleicher Temperatur und Druck verglichen. Es sind noch 0,2 Volumprozente Kohlendioxyd resp. Methan in Luft meßbar. Schwefeldioxyd und Äthylen sind mit doppelter, Benzol und Pentan mit zehnfacher Genauigkeit, d. h. 0,02 Volumenprozent meßbar.

Mehr als zehnfach erhöhte Empfindlichkeit weist das Haber-Löwesche Laboratoriums-Gasinterferometer auf. Es beruht ebenfalls

auf der Messung des Unterschiedes der Brechungsindices eines Gases und eines Vergleichgases. Bei einer Kammerlänge von 100 cm ist die Fehlergrenze bei Bestimmung von Methan oder Kohlendioxyd in Luft ± 0,01—0,02%.

Nach Haber ist der Apparat vorteilhaft bei der Ermittlung von Ammoniak bei der Haberschen Ammoniaksynthese aus den Elementen und bei seiner Bestimmung in Destillationsgasen heranzuziehen. Als weitere Anwendungen des Instrumentes erwähnt Haber die Bestimmung des Carburierungsgehaltes von Leuchtgas, die Reinheitsbestimmung des elektrolytischen Wasserstoffs, die Untersuchung von Schwefelwasserstoff-Luftmischungen des Chance-Prozesses und von Schwefligsäure-Kohlendioxydgemengen bei Oxydationen organischer Stoffe mit Schwefelsäure. Es dient ohne weiteres zur Analyse aller binärer, d. h. nur aus zwei Bestandteilen zusammengesetzten Gasgemische, also für alle technisch rein dargestellten Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Chlor, Stickoxydul, die nur mit einem Gasbestand-

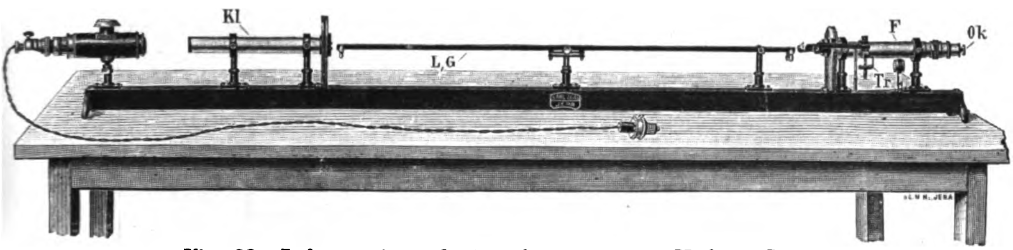


Fig. 33. Laboratoriums-Gasinterferometer von Haber-Löwe.

teil verunreinigt sind, dies unter der Voraussetzung eines Unterschiedes im Brechungsvermögen der zur Analyse kommenden Gase.

Außerdem lassen sich solche Gasgemische für die optische Untersuchung heranziehen, aus denen ein oder mehrere Bestandteile durch Absorption (mit Säuren, Laugen, Oxydationsmitteln, Kuppelungen usw.) oder Adsorption (mit aktiven Kohlen usw.) quantitativ entfernt werden können. Z. B. kann die Analyse von kohlendioxydhaltigem Rauchgas in der Weise vorgenommen werden, daß eine Kammer mit dem getrockneten Rauchgas, die andere mit dem von Kohlendioxyd befreiten, getrockneten Gase gefüllt wird. Die Messung ergibt den Kohlendioxydgehalt. In ähnlicher Weise könnte z. B. die Untersuchung der beim Deaconverfahren resultierenden Gase erfolgen.

Von Wichtigkeit ist das Fernhalten von zufälligen Verunreinigungen, die einen vom Gasgemische wesentlich verschiedenen Brechungskoeffizienten haben. So können z. B. bei der Untersuchung von Ballongas nur geringe Mengen von Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff die Analysenresultate ganz wesentlich beeinflussen.

Beschreibung des Apparates (Fig. 33 und 34). Das aus dem Kollimator *Kl* durch ein Osramlämpchen oder eine Nernstlampe, erzeugte austretende parallelstrahlige Bündel geht zum Teil durch die Kammern

L, *G* (100 cm lang und 1 qcm Querschnitt), und die Kompensatorplatten *Pl*, *Pg*, zum Teil über den Kammern hin durch die Hilfsplatte *H* in das Fernrohr *F*, das mit einem Zylinderokular *Ok* ausgerüstet ist. Durch Interferenz entstehen im Fernrohre feine schwarze und bunte Streifen. *Tr* ist die 100teilige Trommel der Mikrometerschraube des Kompensators. *G* bezeichnet die Gaskammer, die mit der Luftkammer *L* zusammengelötet ist. *Pg* ist die feste Platte des Kompensators.

Man erblickt im Okular in der Nullstellung des Apparates, d. h. wenn beide Gaskammern mit derselben Substanz gefüllt sind, zwei weiße, durch eine feine, wagerechte dunkle Linie getrennte Felder, die von identischen Beugungsspektren erfüllt sind. Das obere Beugungsspektrum bleibt bei allem Hantieren am Interferometer unverändert bestehen, es hat die Stelle eines Fadenkreuzes zu vertreten und bezeichnet die Nullage. Das untere Spektrum dagegen wandert beim Füllen der Gaskammer mit dem Versuchsgase zur Seite, in den dunklen

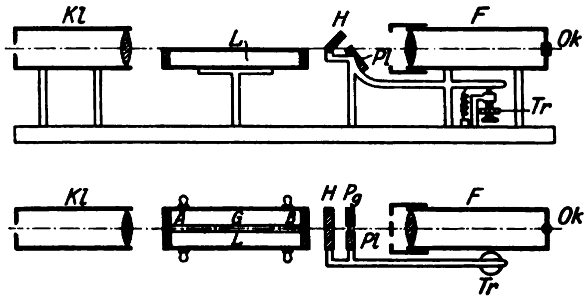


Fig. 34. Laboratoriums-Gasinterferometer nach Haber-Löwe.

Teil des Gesichtsfeldes. Zuerst bestimmt man die Nullage des Instrumentes, indem man beide Kammern mit dem gleichen Gase, z. B. trockene Luft füllt und hierauf nach Einstellung der beiden schwarzen Streifen oben und unten aufeinander abliest. Die eigentliche Messung besteht nun einfach darin, durch Drehen an der Mikrometerschraube des Kompensators *Tr* die bei Füllung der Kammer *G* mit dem zu untersuchenden Gase zur Seite gewanderten Streifen des unteren Systems wieder in den weißen Teil des Gesichtsfeldes zurückzuführen und die beiden mittelsten, nahezu schwarzen Streifen genau in die Verlängerung der gleichen dunklen Streifen des oberen Systems einzustellen; auf die buntgesäumten Nachbarstreifen zu beiden Seiten der schwarzen wird dabei keine Rücksicht genommen.

Benutzt man Luft als Vergleichsgas, so verschließt man das eine Ende der Luftkammer mittels Gummischlauch und Quetschhahn und schaltet an das andere Ende zunächst ein Chlorcalciumrohr und daran ein offenes Natronkalkrohr, damit man sicher ist, als Vergleichsgas trockene, kohlensäurefreie Luft zu haben.

Die Versuchsgaskammer wird in bekannter Weise mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt; war dieses über Wasser aufbewahrt, so ist es

ebenfalls durch ein Trockenrohr zu leiten. Wenn man mit dem Gase sparen muß, beobachtet man das Streifensystem während der Füllung und hört auf mit Füllen, sobald die Einstellung konstant bleibt. Man lege sich dabei aber Rechenschaft von den Druckverhältnissen ab, ignoriere z. B. nicht die Wirkung einer Waschflasche, deren Inhalt als Flüssigkeitssäule manometrisch wirkt. Am besten bringt man zwischen der Gaskammer und dem Trockenrohre einen Quetschhahn mit Schraube an und verschließt diesen kurz vor der Messung, während man den anderen Schlauchstutzen der Gaskammer durch Vermittlung eines längeren Glasrohres (zur Verlangsamung der etwa eintretenden Diffusion) mit der Atmosphäre in Verbindung läßt.

Um das Interferometer zu eichen, stellt man sich Mischungen von bekannter Zusammensetzung her. Die Kontrolle solcher Gemische kann in vielen Fällen durch die Gasanalyse (vgl. diesen Abschnitt „Technische Gasanalyse") erfolgen. In manchen Fällen, z. B. bei der Untersuchung von Ätherdampf-Luftgemischen mit geringem Äthergehalt, ist die Analyse nicht genau genug durchzuführen. In solchen Fällen, wo durch Verdampfung einer gewogenen Flüssigkeit ein Gasgemisch von genau festgestellter Zusammensetzung hergestellt werden kann, wird die Eichung nach Berl in folgender Weise durchgeführt:

Eine 1-Liter-Flasche, deren Volumen man durch Auswägung vorher bestimmt hat, ist mit eingeschliffenem Stopfen verschlossen. Der Stopfen trägt auf der einen Seite einen durch einen Hahn abgeschlossenen Tropftrichter, auf der anderen Seite ein ebenfalls durch Hahn abgeschlossenes Ableitungsrohr. Die Flüssigkeit, z. B. Äther, wird in kleine Kügelchen eingeschmolzen, diese gewogen und in die Glasflasche gebracht, welche mit einigen Glaskugeln sowie mit einigen Kubikzentimetern Quecksilber zur Erleichterung des späteren Zertrümmerns beschickt worden ist. (Das Volumen der Glaskugeln und des Quecksilbers ist bei der Volumenbestimmung der Glasflasche zu berücksichtigen.) Die Glasflasche wird hierauf evakuiert. Wird dann an Stelle von Luft ein anderes Gas, z. B. Wasserstoff, als Vergleichsgas verwendet, so wird die Glasflasche mit diesem Gas gefüllt und das Evakuieren und Füllen mehrfach wiederholt und schließlich mit Evakuieren geendet. Hierauf wird durch Schütteln das Glaskügelchen völlig zertrümmert und sorgfältig darauf geachtet, daß nicht etwa in Capillarteilen unverdampfte Flüssigkeit zurückbleibt. Das Vakuum wird nunmehr durch langsames Einströmenlassen des Vergleichsgases aufgehoben und zum Zwecke der vollkommen homogenen Mischung der Gase die Flasche unter öfterem Umwenden und Schütteln längere Zeit (mindestens 1 Stunde) stehen gelassen. Hierauf wird durch den Tropftrichter in langsamem Strome Quecksilber einlaufen gelassen, nachdem die Flasche mit dem Gasinterferometer in Verbindung gebracht worden ist. Um störende Adsorptionserscheinungen zu vermeiden, muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß das Gasgemisch nicht durch Gummischläuche durchgeleitet wird. Am besten verwendet man aneinanderstoßende Glasrohre von gleichem Durchmesser, die durch Kautschukstücke verbunden sind. Von Wichtigkeit für die Erzielung genauer Eichresultate

ist die Aufrechterhaltung der Temperaturkonstanz, demnach ist ein Erwärmen der Flasche beim Schütteln zu vermeiden. Bei richtiger Arbeitsweise wird auch bei langsamem Durchleiten des Gases durch das Instrument sich bald eine konstantbleibende Ablesung einstellen. Die Ergebnisse werden in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, als Abzissenwerte z. B. die abgelesenen Trommelteile, als Ordinatenwerte der Gehalt an dem zu untersuchenden Stoff, der bei technischen Untersuchungen zweckmäßig in Grammen pro 1 cbm angegeben wird. Die Eichkurven sind in den meisten Fällen annähernd gerade Linien.

Bezüglich Wahl des Vergleichsgases, das, wie oben ausgeführt, nicht immer trockene Luft sein wird, ist zu bemerken, daß es bei kleinen Beimengungen so zu wählen ist, daß die Ablesung (in Trommelteilen) möglichst Null wird, wenn der Nebenbestandteil, der bestimmt wird, ebenfalls Null wird. Soll z. B. Wasserstoff im elektrolytisch erzeugten Sauerstoff bestimmt werden, so wird man reinen Sauerstoff und nicht etwa reinen Wasserstoff als Vergleichsgas nehmen. Dann werden bei Änderungen des Druckes und der Temperatur nur geringe Fehler entstehen.

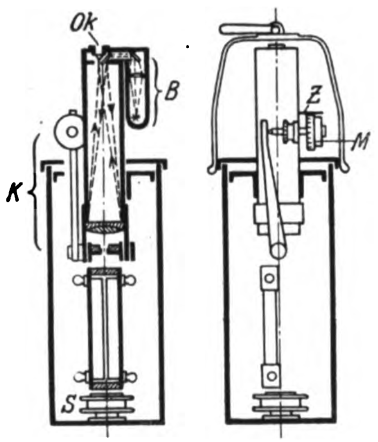


Fig. 35. Tragbares Gasinterferometer nach Löwe.

An Stelle des ca. 2 m langen Laboratoriums-Interferometers kann das tragbare Gasinterferometer von Löwe (Fig. 35 u. 36) besonders dort vorteilhafteste Anwendung finden, wo es sich um ambulante, weniger genaue Messungen handelt. Die Länge der Gaskammern beträgt von 10 cm bis 50 cm. Es läßt bei den kurzen Gaskammern z. B. den CO_2- oder CH_4-Gehalt in Luft auf $\pm$ 0,1—0,2% genau ermitteln, genügt demnach völlig für technische Rauchgasanalysen (Mohr, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1313; 1912). Weitere Anwendungsgebiete neben den oben erwähnten (S. 341) sind die Untersuchung von Wetterproben auf Methangehalt (Küppers, Glückauf 49, Heft 2; 1913) und die Bestimmung von Luft in Elektrolytwasserstoff (Lucion, Bull. Soc. Belge 27, 343; 1913), ferner die Bestimmung von Äther- oder Acetondampf, z. B. in den Abgasen der Pulvertrockenhäuser oder der Kunstseidenfabriken, von Benzolderivaten in Leucht- und Kokereigas und die Untersuchung von Helium-Neongemischen (Pintschsche Glimmlichtlampen, Neon-Gleichrichter der Auer-Gesellschaft, Verstärkerröhren für die drahtlose Telegraphie).

Akustische Gasanalyse. Haber (Chem. Ztg. 37, 1329; 1913) hat mit der Konstruktion der Schlagwetterpfeife das Problem der akustischen quantitativen Gasanalyse erfolgreich gelöst. Das zur Erkennung gefährlicher Schlagwetter geeignete Instrument besteht aus

zwei gedeckten, auf denselben Ton gestimmte Lippenpfeifen, von denen die eine mit gereinigter Grubenluft, die andere mit reiner Luft angeblasen

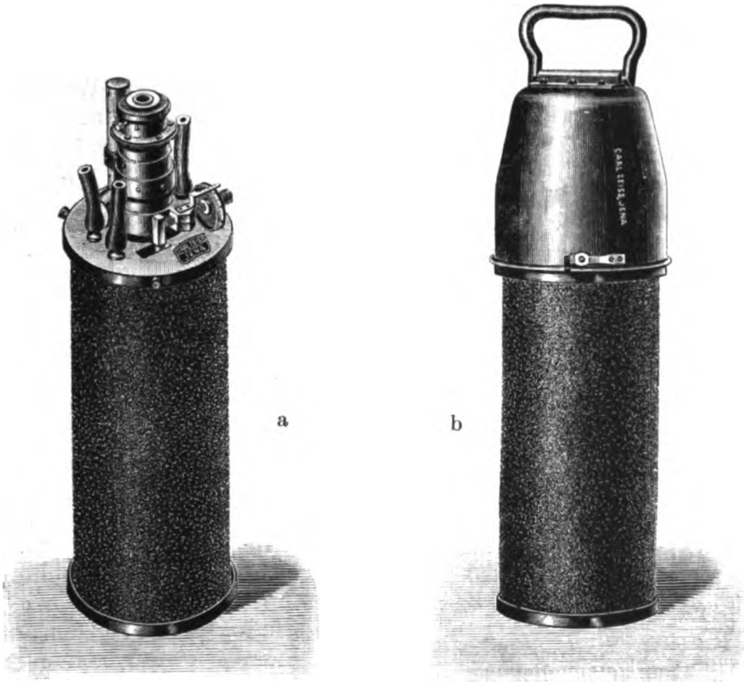


Fig. 36. Tragbares Gasinterferometer nach Löwe.

wird. In der Nähe der Explosionsgrenze ($5^1/_2$% Methan in Luft) hört man bei Betätigung der Pfeifen ein charakteristisches Trillern.

Bestimmung des Brennwerts der Heizgase.

Den Brennwert der Heizgase kann man berechnen aus dem Brennwert seiner analytisch gefundenen Bestandteile. Die folgende Tabelle XVI. ist aus Lunge-Berls „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie" entnommen.

	Mol.-Gew.	Mol.-Calorien		Calorien pro cbm	
		H_2O flüssig	H_2O Dampf	H_2O flüssig	H_2O Dampf
Wasserstoff H_2	2	69,0	58,1	3 064	2 585
Methan CH_4	16	213,5	192,1	9 565	8 606
Äthylen C_2H_4	28	334,8	313,4	14 999	14 060
Benzol C_6H_6	78	788,0	755,9	35 302	33 864
Naphthalin $C_{10}H_8$ . . .	128	1258,4	1230,6	56 376	55 131
Kohlenoxyd CO	28	68,4	68,4	3 064	3 064

Ist nicht aus anderen Gründen eine Analyse wünschenswert, so ist es viel einfacher und besser, den Brennwert direkt mittels eines Gascalorimeters zu bestimmen.

Das Gascalorimeter von H. Junkers (D.R.P. Nr. 71731, Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 44, 684; 1901, Bunte und Czakó, Journ. f. Gasbel. 62, 589; 1919, daselbst einige beherzigenswerte Winke; s. a. Bd. III „Gasfabrikation") kann sowohl für die Bestimmung des Heizwertes gasförmiger, als auch flüssiger Brennstoffe verwendet werden und wird auch als registrierendes Instrument gebaut (s. u.).

a) Calorimeter von Junkers zur Bestimmung des Heizwertes gasförmiger Brennstoffe.

„Aufstellung des Calorimeters. Die zweckmäßige Anordnung der Gesamteinrichtung ersieht man aus Fig. 37. Man stelle das Calorimeter so auf, daß die oberen Thermometer für die Messung des zu- und abfließenden Wassers bequem abgelesen werden können, der Wasser-Regulierhahn *a* sich also links vom Calorimeter befindet.

Anschlüsse für Wasser-Zu- und Abfluß liegen auf der linken Seite des Apparates unten dicht beieinander. Den vorderen Anschluß *b* verbinde man mittels beiliegenden, engeren Gummischlauches mit der Wasserleitung, an Stutzen *c* schließe man den weiteren Schlauch an, der zur Fortleitung des Verbrauchswassers dient. Der schwenkbare Auslaufarm *d* ist nach links über die Tasse *e* zu schwenken. Vor derselben findet das große Meßgefäß Platz, so daß das durch den Schwenkarm *d* ausfließende Meßwasser bequem und ohne Verlust von einem zum andern Gefäß geleitet werden kann. Das kleinere Meßgefäß stelle man unter den am Boden angebrachten Stutzen *f*, aus welchem das bei der Verbrennung sich bildende Kondensationswasser abtropft.

Die beiden in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometer werden oben mittels der beigefügten Gummistopfen so tief in das Calorimeter hineingesetzt, daß die Quecksilberkugel sich beinahe auf den im Innern der Hülse angebrachten Steg aufsetzt, wodurch eine für richtige Anzeige unerläßliche Umspülung des Thermometers erreicht werden soll. Das in $^1/_1{}^0$ geteilte Thermometer setze man in den hinten am Calorimeter befindlichen Abgasstutzen ein. Letzterer ist vor Zugluft zu schützen.

Das am Boden befindliche Entleerungshähnchen *g* ist während des Betriebes geschlossen zu halten. Das aus dem Deckel des Calorimeters heraustretende Rohr *h* dient zur Entlüftung.

Aufstellung des Gasmessers. Der Gasmesser wird vermittels seiner drei Stellschrauben unter Benutzung der oben angebrachten Libelle genau eingestellt. Zur Füllung des Messers schraube man an die obere vierkantige Füllschraube, sowie die an der rechten Seite angebrachte Schraube der Überlauföffnung heraus und gieße hierauf langsam und so lange Wasser in die obere Füllöffnung hinein, bis dasselbe an der Überlauföffnung erscheint und abfließt. Der Gasmesser ist richtig gefüllt, wenn kein Abtropfen des Wassers mehr stattfindet; alsdann werden die beiden erwähnten Öffnungen wieder geschlossen,

Bei der Füllung des Gasmessers muß der Zeiger auf 0 bzw. 3 Liter stehen.

Ein- und Ausgang des Gasmessers sind besonders gekennzeichnet. Ersterer ist mit der Gasleitung, letzterer mit dem Gasdruckregler durch die beigegebenen Schläuche zu verbinden. In den hinter der Libelle sitzenden Stutzen setze man das vierte beigegebene Thermometer. Man achte besonders darauf, daß Gummistopfen und Thermometer gut schließen. Auch darf die Quecksilberkugel des Thermometers nicht zu weit durchgesteckt werden, um ein Berühren mit der inneren Trommelwand zu vermeiden, wodurch der Gang des Messers beeinflußt wird.

Wenn man den Messer an einen andern Platz stellt oder gewaltsam am Zeiger dreht, läuft Wasser in den Wassersack, wodurch der Messer gebrauchsunfähig wird, entleert und von neuem gefüllt werden muß. Vor dem Entzünden des Brenners lasse man während zweier Umgänge des Zeigers Gas unverbrannt entweichen, um nicht ein explosibles Gasluftgemisch zu entzünden.



Fig. 37. Gascalorimeter von Junkers.

Der Gasmesser ist mit einer besonderen Einstellvorrichtung zu versehen, mit Hilfe deren im Bedarfsfalle die Wasserstandshöhe im Gehäuseinneren, also auch die Durchgangsmenge des Gases, verändert werden kann. Nach Entfernung der oben auf dem Messer rechts befindlichen Verschlußkappe wird die untere Mutter gelöst, so daß die obere beliebig gedreht werden kann. Eine Umdrehung dieser Mutter nach oben verändert den Wasserstand um $^1/_2$ % +, eine Umdrehung nach unten um $^1/_2$ % —. Nach jeder Einstellung fülle man den Messer frisch auf, so daß in der bekannten Weise das Wasser am Überlauf abtropft. Die Verschlußkappe ist hierauf wieder aufzuschrauben.

Aufstellung des Druckreglers. Zum Gebrauch fülle man den Druckregler bis zu $^3/_4$ seiner Höhe mit Wasser. (Es ist ein halbes Liter erforderlich.) Das Manometerröhrchen wird etwa zur Hälfte angefüllt.

Ein- und Ausgangsstutzen für das Gas sind durch eingravierte Pfeile gekennzeichnet.

Nach dem Verbinden des Druckreglers mit der Gasleitung öffne man auf kurze Zeit die Hähne und bewege die Glocke des Druckreglers einige Male auf und ab, um die Luft aus derselben zu verdrängen und

durch Gas zu ersetzen. Man tue dies auch vor jedesmaligem Anstellen des Calorimeters.

Den Gasdruck kann man durch Auflegen von Scheiben auf die Glocke des Druckreglers beliebig vergrößern. Eine Platte von 20 g Gewicht erhöht den Gasdruck um 2 mm.

Sollte durch ein Versehen bei der Füllung des Druckreglers Wasser in das zentrale Rohr, welches die Regulierteile enthält, eingedrungen sein, so kann man dasselbe leicht durch Lösen der unter dem Apparate befindlichen Verschraubung entfernen.

Man kann den Druckregler vor oder hinter die Gasuhr stellen. Im letzteren Falle erhält das Auslauf-Thermometer einen besonders ruhigen Stand; jedoch ist zu beachten, daß Steigen oder Sinken der Glocke, also eine Volumenveränderung des eingeschlossenen Gases, einen Einfluß auf die Ablesungen an der Gasuhr haben muß. Die gleichmäßigste Arbeit bekommt man durch Aufstellung zweier Druckregler, von denen der eine vor, der andere hinter der Gasuhr steht.

Inbetriebsetzung des Calorimeters. Nachdem die einzelnen Apparate miteinander durch Schlauchleitung verbunden sind, leite man das Wasser durch Öffnen des oberen Einstellhahnes *a* in das Calorimeter. — 0-Stellung bedeutet Schlußstellung des Hahnes.

Zur Erzielung eines gleichmäßigen Wasserstromes ist im Innern der oberen Tasse *i* eine Überlaufvorrichtung angebracht, die eine unveränderliche Wasserdruckhöhe erzeugt. Das Wasser wird nämlich durch den Regulierhahn so eingestellt, daß dasselbe über die Überlaufkante des inneren Zylinders in das Überlaufrohr abfließt und unten im Innern der Tasse *e* durch die Schlitze austritt. Ist das Calorimeter gefüllt, so fließt das Wasser durch den Schwenkarm *d* in die Tasse *e* aus.

Vor der Messung prüfe man die Dichtigkeit der ganzen Gasleitung. Man lasse Gas bei geschlossenem Brennerhahn durch den Gasmesser durchtreten und beobachte nun, ob der Zeiger am Gasmesser stillsteht. Der Brenner ist bei jedesmaligem Anstellen aus dem Calorimeter herauszunehmen.

Nach dem Entzünden darf derselbe erst dann wieder in das Calorimeter eingesetzt werden, wenn letzteres ganz gefüllt ist, also Wasser durch den Schwenkarm *d* ausfließt.

Um die, wenn auch unwesentliche Wärmeausstrahlung des Brenners nach unten zu vermeiden, setze man ihn möglichst hoch in die Verbrennungskammer hinein, jedoch nur soweit, daß eine vollkommene Verbrennung, erkennbar an ruhiger, kleiner Flamme, erzielt wird.

Der Luftüberschuß kann mit der am Abgasstutzen angebrachten Drosselklappe reguliert werden. Eine vorgeschriebene Einstellung des Luftüberschusses ist für gewöhnlich nicht erforderlich. Wenn bei zu großer Öffnung zuweilen ein Singen der Flammen eintritt, so suche man durch Schließen der Klappe dies zu beseitigen. Durch Verstellung der Luftregulierhülse am Brenner kann das Singen gegebenenfalls auch beseitigt werden.

Für Gase von hoher Heizkraft (Leuchtgas) empfiehlt sich die Anwendung eines Bunsenbrenners (wie beigegeben), für Gase mit geringer

Heizkraft (Wasserstoff, Generatorgas) wird es meistens genügen, die kleine Düse des Bunsenbrenners gegen die beigegebene größere Düse auszuwechseln. Sonst kann auch ein einfaches Metallrohr ohne Luftregulierung als Brenner dienen.

Bezüglich der Größe der Flammen diene als ungefährer Anhalt, daß das Calorimeter eine Wärmemenge von etwa 2000 Calorien stündlich aufnehmen kann, im Mittel etwa 800—1000 Calorien. Je ärmer das Gas, um so größer nehme man den Gasverbrauch, und zwar:

bei Leuchtgas . .	100—250	Liter pro Stunde
„ Generatorgas	400—500	„ „ „

Regulierung des Wasser-Durchflusses. Nach Einführung des Brenners in das Calorimeter beginnt das Thermometer für das Abflußwasser zu steigen, bis es nach einigen Minuten seinen Stillstand erreicht, im Calorimeter also Beharrungszustand herrscht. Die Temperaturdifferenz zwischen dem kalten und warmen Wasser nehme man zweckmäßig 10—20° C. Die Einstellung derselben erfolgt durch den Regulierhahn *a*, d. h. mit der Veränderung der Wassermenge verändert sich auch die Temperaturdifferenz. Es ist darauf zu achten, daß der Überlauf stets in Tätigkeit ist.

Ablesung. Man leite durch schnelles Umschwenken des Schwenkarmes *d* das ausfließende Wasser von der Tasse *e* in das davor stehende Meßgefäß, und zwar in dem Augenblick, in welchem der Zeiger des Gasmessers durch eine ganze Zahl geht. Nach 1—2 vollen Umgängen des Zeigers oder auch mehr wird das Wasser durch gleichfalls schnelles Zurückschwenken des Armes *d* wiederum in die Tasse *e* zurückgeleitet.

Man lese während dieser Zeit des Gasdurchgangs in regelmäßigen Zwischenräumen die Temperatur an beiden Thermometern ab, um ein genaues Mittel derselben zu erhalten, wenn kleine Schwankungen vorhanden sein sollten. Die Menge des aufgefangenen Wassers kann an dem kalibrierten Meßgefäß direkt abgelesen oder durch Abwiegen bestimmt werden.

Beispiel:

Gasverbrauch	3,000 l	
Aufgefangene Wassermenge	0,900 l	
Temperatur des zufließenden Wassers . .	8,77° C	
Temp. des abfließenden Wassers während des Versuchs		26,75° C
		26,70° C
		26,82° C
		26,80° C
		26,75° C
		26,80° C
	im Mittel	26,77° C

Es ist also W = 0,900
T = 26,77 — 8,77 = 18,00°
G = 3:

Der Heizwert eines Liter Gases ist danach $H = \frac{0,900 \cdot 18,00}{3}$ $= 5,400$ cal., und der Heizwert eines Kubikmeters dieses Gases $= 5,400 \cdot 1000 = 5400$ Calorien.

In dem so gefundenen, sog. oberen Heizwert ist diejenige Wärmemenge mitgemessen, welche bei der Kondensation des in den Verbrennungsgasen enthaltenen Wasserdampfes entsteht.

Um dieselbe festzustellen, fängt man das Kondensationswasser, welches durch das am Boden befindliche Röhrchen abfließt in dem kleinen Meßgefäß auf, multipliziert die Anzahl der von 10 l verbrannten Gases aufgefangenen Kubikzentimeter Kondenswasser mit 60 und zieht die so erhaltene Zahl von dem mit dem Calorimeter gefundenen Heizwert eines Kubikmeters Gas ab. Der so erhaltene, untere oder praktische Heizwert kommt überall da in Frage, wo die Heizgase mit Temperaturen von über 65° abgehen, also z. B. bei Gasmotoren usw. Für Leuchtgas ist, wie zahlreiche Versuche ergeben haben, der untere Heizwert etwa 10% geringer als der obere."

Über eine Korrektionstafel von Pfeiffer s. Bd. III Abschnitt „Gasfabrikation". Junkers gibt seinen Calorimetern auch eine Rechentafel zur Bestimmung des Heizwertes bei. Eine vereinfachte Art der Heizwertbestimmung mit dem Junkersschen Instrument beschreiben Strache und Glaser (Journ. f. Gasbel. 58, 85ff.; 1916).

Eine ausführliche Studie über das Junkerssche Calorimeter ist von Immenkötter in seiner Schrift „Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe" bei Oldenbourg, München, geliefert worden, von der ein Auszug im Journ. f. Gasbel. 48, 736; 1905 erschienen ist.

b) Calorimeter von Junkers zur Bestimmung des Heizwertes von flüssigen Brennstoffen (s. Fig. 38, S. 352).

„Füllung der Lampe: Man löse die Flügelmutter *b*, nehme den Arm mit dem Manometer ab und gieße in den Behälter ca. 150—200 ccm Brennstoff. Dann setze man den Manometerarm wieder auf und schraube die Füllöffnung wieder fest zu.

Aufstellung. Man stelle die Wage neben dem Calorimeter so auf, daß der Brenner der Lampe, wenn diese mit ihrem Gehänge *g* an den einen Arm der Wage gehängt und durch Gewichte auf der anderen Seite ins Gleichgewicht gebracht ist, genau in der Mitte der Verbrennungskammer des Calorimeters hängt. Mit einem Spiegel läßt sich die richtige Stellung leicht kontrollieren. Die Lampe läßt sich nach Lösung der Mutter *f* um das Gehänge *e* beliebig drehen.

Ingangsetzung. Man hänge die Lampe von der Wage wieder ab, fülle das Schälchen *L* unter dem Brennerkopf mit Spiritus und entzünde ihn. Man nehme darauf die Kapsel *m* ab und schraube den Luftschlauch der beigegebenen Luftpumpe an das Ventil. Wenn der Spiritus in der kleinen Schale fast verbrannt ist, presse man mittels der Pumpe

durch einige kräftige Kolbenstöße Luft in den Behälter, wodurch der Brennstoff in den Brenner aufsteigt und an dessen heißer Oberfläche vergast wird. Das aus der Düse entströmende Gas entzündet sich an der Spiritusflamme und unterhält die Vergasung, auch wenn der Spiritus ausgebrannt ist.

Wenn kein Gas ausströmt, ist die Düse *n* verstopft und muß mit der beigegebenen Reinigungsnadel gereinigt werden. Nie benutze man eine andere Nadel, vielleicht Nähnadel, welche die Düse beschädigt.

Regelung. Man presse soviel Luft ein, bis eine gute, gleichmäßig brennende Flamme erzielt wird. (Die Wärmeentwicklung pro Stunde soll etwa 1000 Calorien betragen, also müssen etwa 100 g Petroleum, Benzin oder Schmieröl resp. 130 g Spiritus pro Stunde verbrennen.)

Ist die Flamme zu groß, so kann durch Öffnen der Schraube *h* Luft abgelassen werden. Ist die Flamme richtig reguliert, so schraube man die kleine Flügelmutter des Ventils wieder fest, entferne die Pumpe und schraube die kleine Kapsel *m* auf das Gewinde.

Messung. Jetzt wird der Brenner in die Verbrennungskammer unter dem Calorimeter eingeführt und die Lampe an die Wage gehängt, aber erst nachdem das Calorimeter mit Wasser gefüllt ist und dieses am Abfluß ausläuft.

Nach dem Einsetzen der Lampe beginnt das Thermometer am Wasserauslauf sofort zu steigen. Vermittels des Regulierhahnes am Calorimeter ist die Wasserzufuhr so einzustellen, daß der Unterschied zwischen Zufluß- und Abflußwasser etwa 15—20° beträgt. Nach Erreichung des Beharrungszustandes, d. h. wenn das Steigen des Thermometers aufhört, lege man ein kleines Gewicht auf die Schale *k*, so daß der Wagearm nach unten sinkt. Die Wage wird erst dann wieder ihren Gleichgewichtszustand erreichen, nachdem eine bestimmte Brennstoffmenge verbrannt ist.

In dem Augenblicke, in welchem der Zeiger der Wage durch den Nullpunkt geht, schwenke man den Schwenkarm über das Meßgefäß. Gleichzeitig belaste man die Schale *k* mit 5—10 g. Man beginne hierauf mit der Ablesung der beiden Thermometer, am besten in regelmäßigen Zwischenräumen. Das Auffangen des Wassers wie auch das Ablesen der Thermometer wird in dem Augenblick unterbrochen, in welchem ein abermaliges Heben der Lampe eintritt und der Zeiger wiederum durch 0 geht.

Es sind demnach 5—10 g Brennstoff verbrannt.

Der obere Heizwert berechnet sich nach $H = \frac{W}{G} T$, worin

H der Heizwert pro Gramm in Calorien,
W die Wassermenge des aufgefangenen Wassers in Kilogramm bzw. Liter,
G die verbrannte Brennstoffmenge in Gramm,
T die Temperaturdifferenz zwischen Zufluß- und Abflußwasser.

Um den unteren Heizwert festzustellen, fängt man das abfließende Kondensationswasser in dem kleinen Meßgefäß auf, multipliziert die

Anzahl der aufgefangenen Kubikzentimeter Kondenswasser von 10 g verbrannter Flüssigkeit mit 60 und zieht die so erhaltene Zahl von dem im Calorimeter gefundenen oberen Heizwert eines Kilogramm Flüssigkeit ab.

Abstellen. Man öffne die Schraube *h* an der Lampe, wodurch der Luftdruck sofort aufhört und die Flamme erlischt.

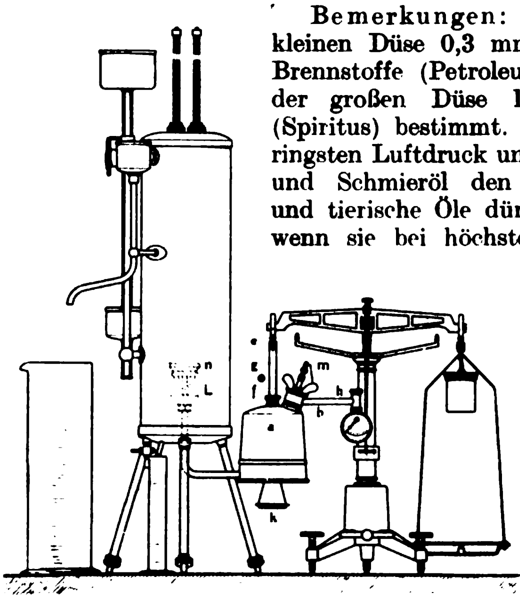


Fig. 38. Flüssigkeitscalorimeter von Junkers.

Bemerkungen: Der Brennerkopf mit der kleinen Düse 0,3 mm ist für kohlenstoffreiche Brennstoffe (Petroleum, Benzin usw.), der mit der großen Düse 1,1 mm für wasserhaltige (Spiritus) bestimmt. Spiritus erfordert den geringsten Luftdruck unter 200 mm Q. S., Mineral- und Schmieröl den höchsten. Vegetabilische und tierische Öle dürfen nur verbrannt werden, wenn sie bei höchstens 250° Siedepunkt vollständig flüchtig sind, ohne Kohle oder Rückstand zu hinterlassen. Nicht benutzbar sind also z. B. Rüböl, Baumöl, Knochenöl.

Mineralschmieröle können benutzt werden, wenn sie bei 250° vollständig verdampfen.

Stoßweises Brennen tritt ein, wenn nicht genügend vorgewärmt oder der Luftdruck zu hoch ist. Man öffne die Schraube *h* und wärme nochmals vor.

Nach dem Gebrauch ist die Lampe gut zu reinigen; sind Schmieröle verbrannt, zunächst mit Petroleum, dann mit Benzin. Darauf ist die Lampe mit einer Quantität des zu untersuchenden Brennstoffes auszuspülen; dann erst darf zu einer neuen Messung der Brennstoff eingefüllt werden.

Jede Explosionsgefahr, auch bei Benzin, ist gänzlich ausgeschlossen, da die Flamme nicht durch das stets mit Flüssigkeit gefüllte Rohr und die kleine Düse in den Behälter zurückschlagen kann. Selbstverständlich darf Benzin nicht in der Nähe brennender Lampen eingefüllt werden.

c) Automatisches Calorimeter von Junkers (Junkers, Journ. f. Gasbel. 50, 520; 1907; Allner, ebenda 56, 438; 1913).

Die Heizwertbestimmung erfolgt bei Junkers automatischem Calorimeter genau wie beim einfachen Calorimeter durch direkte Messung auf exakte Weise.

Die infolge der Verbrennung des Gases freiwerdende Wärme wird an einen ständig fließenden Wasserstrom restlos abgegeben.

Die Formel zur Berechnung des Heizwertes lautet:

$$\text{Heizwert H} = \frac{\text{Wassermenge W}}{\text{Gasmenge G}} \times \text{Temperaturerhöhung Td.}$$

Junkers automatisches Calorimeter ist nun derartig eingerichtet, daß der in obiger Formel befindliche Quotient $\frac{W}{G}$, also das Verhältnis der Wassermenge zur Gasmenge, konstant gehalten ist; für Leuchtgas beträgt $\frac{W}{G}$ = ca. 0,36.

Der Heizwert $H = k \cdot Td$ ist daher eine lineare Funktion der Temperaturerhöhung Td, diese also ein direkter Maßstab für den Heizwert.

Diese Konstanthaltung des Quotienten $\frac{W}{G}$ wird praktisch durchgeführt durch die zwangläufige Kupplung eines Gasmessers mit einem Wassermesser eigenartiger und für diesen speziellen Zweck geschaffenen Konstruktion, indem der pro Zeiteinheit verbrannten Gasmenge, bzw. der Gasmenge pro Umgang des Messers stets eine ganz bestimmte, durch das Calorimeter fließende Wassermenge entspricht und die Änderung des einen Mittels stets eine Änderung des anderen zur Folge hat.

Die Temperaturerhöhung Td wird jedoch nicht durch Ablesen der Thermometer bestimmt, sondern durch Verwendung einer Thermosäule, welche im oberen Teil des Calorimeters *10* eingebaut ist und deren Lötstellen im Kalt- bzw. Warmwasserstrom liegen. Die erzeugte Thermokraft V ist proportional der Temperaturerhöhung Td und mithin der Heizwert $H = k \cdot V$ auch eine lineare Funktion von V, welche an einem empfindlichen Millivoltmeter abgelesen und registriert werden kann.

Die direkte Ablesung in Calorien erfolgt durch eine am Millivoltmeter vorgesehene Calorienskala, deren Daten auf Grund einer sorgfältigen Eichung ermittelt sind.

Die Anwendung des thermo-elektrischen Meßverfahrens hat den Vorteil, daß die Ablesung auch entfernt vom Calorimeter und an mehreren Stellen zugleich vorgenommen werden kann.

Wo bereits Millivoltmeter für pyrometrische Messungen vorhanden sind, können solche unter Vornahme geringfügiger Ergänzungen verwendet werden.

Die Einrichtung zur fortlaufenden und selbsttätigen Calorimetrierung besteht aus (Fig. 39):

Calorimeterkörper *10*, der die Gasflamme aufnimmt und die von derselben entwickelte Wärme restlos an den durchfließenden Wasserstrom abgibt,

Wassermesser *1*, Gasmesser *2*, welche infolge zwangläufiger Kupplung gezwungen sind, das Verhältnis von Wasser- zur Gasmenge gleichzuhalten,

Zuflußregler *7*, der den Wasserzufluß dem Bedürfnis entsprechend einstellt,

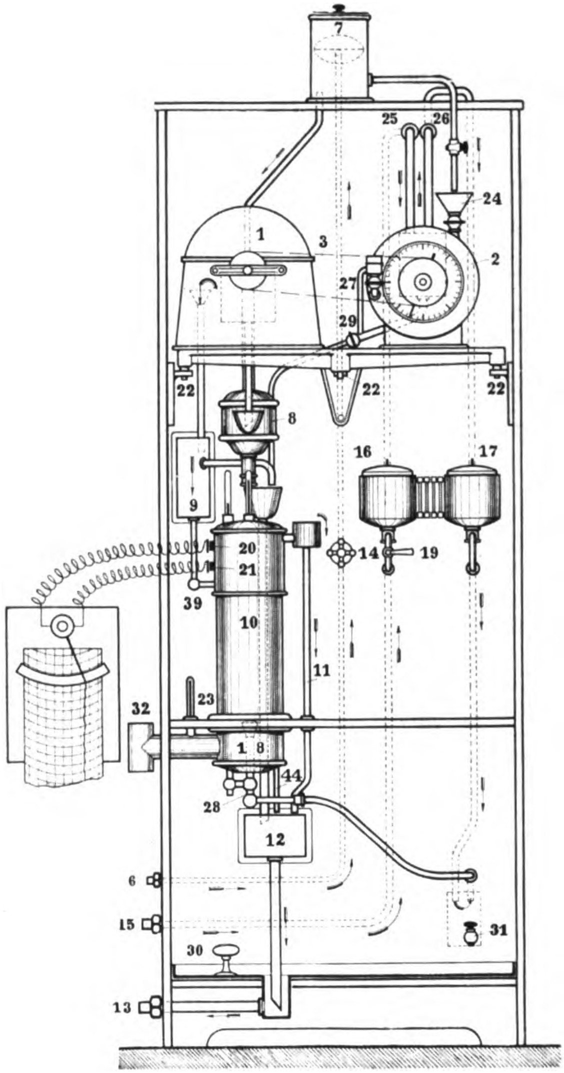


Fig. 39. Automatisches Gascalorimeter von Junkers.

Zuflußregler *8*, der für eine möglichst gleichmäßige Wasserzufuhr zum Wassermesser sorgt,

zwei **Gasdruckreglern** *16* und *17*, welche den Gasdruck vor und hinter dem Gasmesser innerhalb gewisser Grenzen gleichmäßig erhalten,

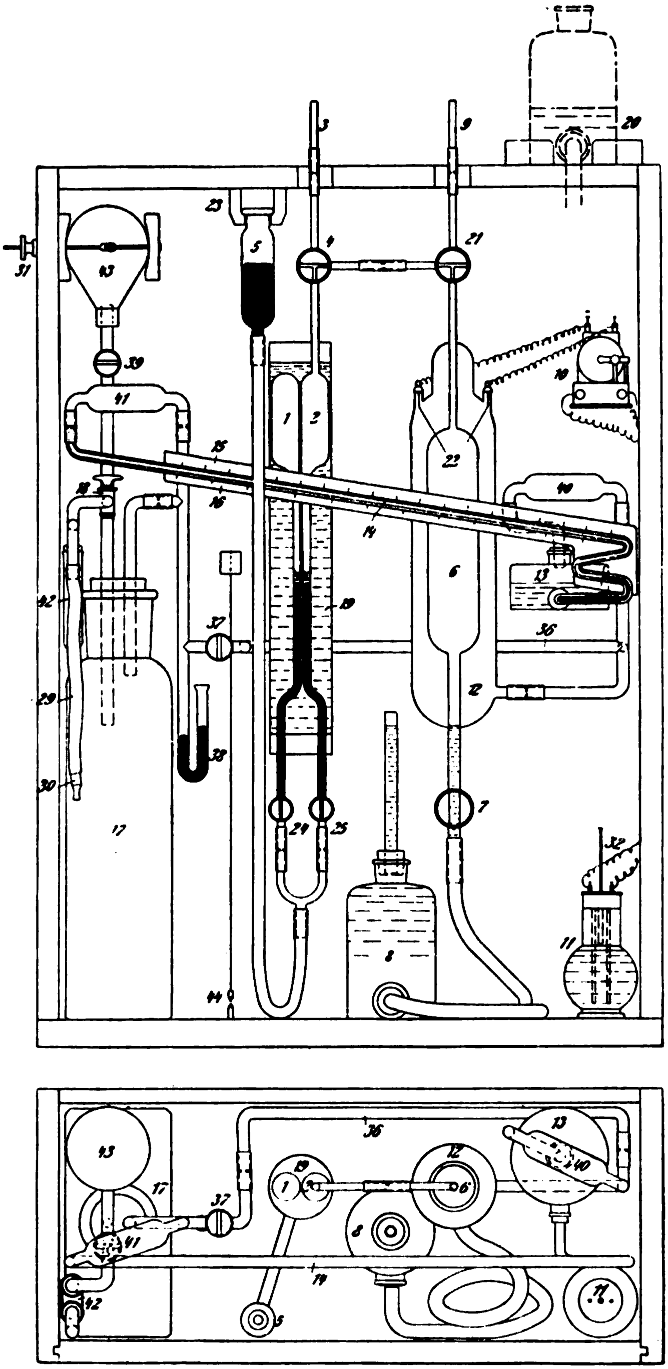


Fig. 40. Gascalorimeter von Strache.

Thermosäule, im oberen Teil des Calorimeters *10* mit zwei Anschlußklemmen *20* und *21*,

zwei Kontrollthermometern für Wasser-Zu- und Abfluß,

Schrank mit fest angebrachten Verbindungsleitungen,

Millivoltmeter, elektrischer Anzeige-Apparat, mit und ohne Registrierung.

Anwendungsgebiet. Das automatische Calorimeter wird überall dort mit Vorteil gebraucht, wo Heizwert-Schwankungen auftreten, die durch Vornahme von Stichproben nicht in genügendem Maße nachzuweisen sind, deren Kenntnis aber von Wichtigkeit ist."

Das Gascalorimeter von Strache (D.R.P. 238892, Journ. f. Gasbel. 53, 217; 1910 und Breisig 55, 833; 1912 (Fig. 40) beruht auf der manometrischen Bestimmung der Ausdehnung eines Luftvolumens, welches die Explosionspipette umgibt, in der das zu untersuchende Gas mit Luft zur Explosion gebracht wird. Die Vorzüge des Gascalorimeters von Strache liegen in der leichten Transportfähigkeit, in dem kleinen, zur Bestimmung notwendigen Gasvolumen von 30 ccm, in der kurzen Zeit von 3—5 Minuten, die zu einer Bestimmung erforderlich wird, in der Billigkeit und Genauigkeit des Instrumentes und der Unabhängigkeit seiner Angaben von Druck und Temperatur.

Durch Senken des mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes *5* wird die Gasprobe in *2* angesogen und ähnlich wie beim Gasvolumeter von Lunge (S. 201) durch Einstellen auf gleiches Niveau in *1* eine Gasmenge von 30 ccm (bei 0° und 760 mm) abgemessen. Durch Drehen der Hähne *4* und *21* und Heben des Gefäßes *5* wird die Gasprobe in das vorher mit Wasser gefüllt gewesene Explosionsgefäß *6* eingelassen. Die Wasserflasche *8* wird nunmehr auf den Boden des Apparatenkastens gestellt und durch geeignete Stellung des Hahnes *21* Luft in die Explosionspipette eingesogen. Nach Schließen der Hähne *7* und *21* wird das Manometer *14* durch Einblasen oder Absaugen von Luft aus dem Gefäß *17* auf den Nullpunkt eingestellt. Hierauf wird durch Betätigung des galvanischen Elementes *11* gezündet, sofort der Hahn *21* in Vertikalstellung gebracht und Luft ins Explosionsgefäß *6* eintreten gelassen. Nach erfolgter Zündung wird der höchste Stand der Manometerflüssigkeit in *14*, abgelesen. Die Eichung des Apparates erfolgt mit reinem Wasserstoff, dessen Verbrennungswärme je l (Normalbedingungen, Wasser flüssig) 3064 cal. beträgt. Das Calorimeter von Strache wird von der Prof. Dr. Strache-Wassergas- und Patentverwertungsges. m. b. H. Wien geliefert.

Das Sarcocalorimeter (s. Journ. f. Gasbel. 56, 381; 1913) wird als registrierendes Instrument gebaut (bei Sanders Rheders und Co., London, Fenchurchstreet 108) und beruht auf der Niveaudifferenz, die sich einstellt, wenn ein Schenkel eines mit Öl gefüllten, kommunizierenden Rohres, durch Verbrennung einer genau bestimmten Menge des zu untersuchenden Gases pro Zeiteinheit erwärmt wird, während der andere Schenkel die Temperatur der umgebenden Luft besitzt. Das erwärmte

Öl wird leichter, es entsteht eine Niveaudifferenz, welche von zwei Schwimmern aufgenommen und von einer Registriervorrichtung angezeigt wird. Das Instrument gibt genaue Angaben.

Das Gascalorimeter von Boys (Proceed. Royal Soc. 77, 122; 1906; Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 531; 1906; Berger, Chem. Zentralbl. 1912, I, 186; ausgeführt von J. J. Griffin and Sons, Kingsway, London) hat die Thermometer für ein- und austretendes Wasser auf gleicher Höhe. Der Apparat kann in wenigen Minuten auseinander-

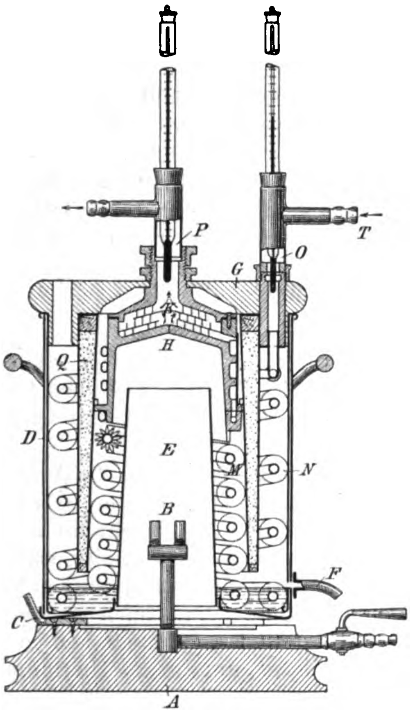


Fig. 41. Gascalorimeter von Boys.

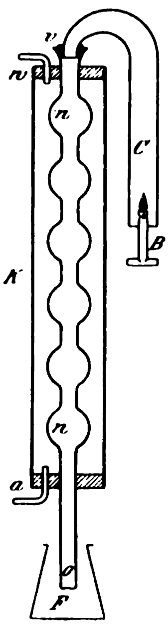


Fig. 42. Schwefelbestimmungsapparat nach F. Fischer.

genommen werden. Der Wasserinhalt ist von ca. 1700 ccm auf ca. 300 ccm vermindert.

Das Calorimeter (Fig. 41) besteht im wesentlichen aus einem stehenden Röhrenkessel von poliertem Messingblech. Das Kühlwasser tritt bei T ein, ein Thermometer O mißt seine Temperatur. Es durchströmt die mit Heizrippen versehene Kupferschlange MN, wird im Kammersystem gemischt und tritt bei P, nachdem seine Temperatur gemessen wurde, aus. Die vom Brenner B gelieferten heißen Verbrennungsprodukte werden an den Kühlschlangen vorbei auf- und abgeleitet. Die zylindrische Scheidewand E besteht aus Kupferblech,

die mit Q bezeichnete aus dünnem Messingblech mit einer Einlage von Korkmehl. Das Kondenswasser fließt bei *F* ab.

Auf das Gascalorimeter von Simmance-Abady (Gas Analysts Manual, London **1902**, S. 141, ref. Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 531; 1906) und das Gascalorimeter von Parr (Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1683) kann hier nur verwiesen werden.

Ein einfaches und billiges Gascalorimeter ist das Calorimeter von Gräfe (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 320, 723; 1906; beschrieben von Pleyer, Journ. f. Gasbel. **50**, 831; 1907; geliefert von den Vereinigten Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin). Es besteht aus einem vernickelten Messingblechzylinder, in dessen Innerem sich Drahtnetze befinden, an welche die Verbrennungsgase stoßen und ihre Wärme abgeben. Da ein Teil mit höherer Temperatur entweicht, so muß jeder Apparat mit dem Junkersschen Calorimeter geeicht werden. Das zu untersuchende Gas, von dem, wenn es heizkräftig ist, 2 l, wenn es heizarm ist, mehr verbrannt werden, wird von einer Meßflasche mit konstantem Überlauf in den Brenner mit geschlossener Düse mit einer Flammenhöhe von 2—3 cm verbrannt. Der Heizwert ergibt sich aus der Beziehung:

$$= \frac{\text{Temperaturerhöhung}}{\text{Liter verbranntes Gas} \times 0{,}796}.$$

Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 713; 1901) sowie Stöcker und Rothenbach (Journ. f. Gasbel. **51**, 121; 1908) beschreiben Calorimeter zur Bestimmung des Heizwertes von kleinen Gasmengen (s. Hempel, ebenda **53**, 163; 1910).

Das Rauppsche Gascalorimeter (s. Lux, Journ. f. Gasbeleucht. **49**, 475; 1906) beruht darauf, daß die Wärmeleitung um so rascher erfolgt, je höher der Temperaturunterschied ist. Es besteht im wesentlichen aus einem Kupferzylinder, dessen unterer Teil massiv ist, während in den oberen ein in 0,1° geteiltes Thermometer eingesenkt werden kann. Unter den Kupferkörper wird in einem genau gemessenen Zeitpunkte die Gasflamme, deren Höhe vorher festgestellt ist, gebracht und mittels einer Uhr die Zeit festgestellt, die notwendig ist, um die am Thermometer abgelesene Temperatur um 10° zu steigern.

Bei Heizgasen, welche in offenen Flammen brennen, ist zuweilen eine Bestimmung des Gesamtschwefels erforderlich. Hierzu dient der Apparat nach F. Fischer Fig. 42 (in $^1/_{10}$ nat. Gr.). Das durch eine Experimentiergasuhr gemessene Gas brennt aus einem kleinen Bunsenbrenner *B* in dem erweiterten Vorstoße *C*. Derselbe ist bei *v* durch einen Asbestring oder Kork mit dem Kühler *K* verbunden. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen *n*, löst die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure und tropft in die weithalsige Flasche *F*. Das Kühlwasser tritt in bekannter Weise bei *a* ein und fließt aus dem mit Schlauch verbundenen Rohr *w* wieder ab. Der Gasstrom wird so geregelt, daß eine bei *o* genommene Gasprobe noch 4—6% freien Sauerstoff enthält. Ist dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine

Vorrichtung wird durch einen beliebigen Retortenhalter o. dgl. getragen. Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 l Gas etwa 50 ccm einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche direkt oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $n/_{10}$-Alkali bestimmt werden. Zur Erleichterung einer vollständigen Kondensation der Schwefligsäure kann man neben den Brenner *B* ein Reagensrohr mit Ammoniak stellen und die Schwefelsäure dann gewichtsanalytisch bestimmen.

Nach einer Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 639; 1913) werden nur 200 ccm des Gases mit Luft in einem 3 mm weiten Quarzröhrchen bei Gegenwart von Platinschwamm verbrannt. Die gebildete Schwefelsäure wird von feuchtem Quarzpulver absorbiert und nach dem Auslaugen mit Wasser mit $n/_{1000}$-Natronlauge unter Anwendung von ätherischer Eosinlösung titriert.

Mikrochemische Arbeitsmethoden[1]).

A. Quantitative Mikroanalyse anorganischer Verbindungen.

Bearbeitet von

Dr. U. F. Blumer, Zürich.

Stärker als je machen sich in den letzten Jahren die Vorteile der mikrochemischen Arbeitsmethoden geltend, weisen sie doch nicht nur eine große Substanzersparnis auf, sondern benötigen vor allem auch einen viel geringeren Zeitaufwand zur Ausführung. Die kleine verwendete Substanzmenge ermöglicht die Untersuchung seltener oder nur in Spuren vorkommender Stoffe; sie gestattet auch die Herabsetzung der Preise teurer Reagenzien, sowie der Platingefäße und sonstigen Utensilien auf das Mindestmaß.

Die gebräuchlichen Methoden der quantitativen Mikrochemie lehnen sich ganz an diejenigen der Makrobestimmungen an. Sie verlangen keine besondere Geschicklichkeit des Ausübenden und lassen sich mit einfachen Hilfsmitteln ausführen.

Als wesentliche Neuanschaffung kommt für den Analytiker nur die Mikrowage in Betracht. Diese ermöglicht die zur Abwägung notwendige Genauigkeit von 10^{-5} g und noch mehr.

---

[1]) Vgl. insbesonders Dr. J. Donau: „Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie" im Handbuch der mikroskopischen Technik, Frankhsche Verlagshandlung, Stuttgart 1913, aus dem der größte Teil der Ausführungen des Abschnittes A entnommen ist. Die nachfolgende Literaturzusammenstellung ist von Herrn Dr. J. V. Dubsky, Groningen, verfaßt, und umfaßt die seit dem Erscheinen des Buches von Donau erfolgten Publikationen auf dem einschlägigen Gebiete: Lenz (Zeitschr. f. anal. Chem. **52**, 90; 1912); Tunmann (Chem. Zentralbl. **1918**, I, 192 und **1918**, II, 219); Emich (Chem. Ztg. **37**, 1461, 1494, 1502, 1522; 1913 und **39**, 789, 838; 1915; Monatsh. f. Chem. **36**, 407; 1915; Naturwissensch. **4**, 625; 1916; Zeitschr. f. anal. Chem. **54**, 489; 1916; Österr. Chem. Ztg. **21**, 135; 1918); Heinze (Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, 237; 1914); Donau (Monatsh. f. Chem. **36**, 381; 1915); Hackl (Chem. Zentralbl. **1916**, I, 403); Strebinger (Österr. Chem. Ztg. **21**, 71; 1918); Reichard (Chem. Zentralbl. **1918**, I, 41); Mayrhofer und Wasicky (ebenda **1919**, II, 211, 533 und IV, 245, 798, 983); Schoorl (ebenda **1919**, II, 891); Tausz und Lüttgen (ebenda IV, 798); Schmit-Jensen (ebenda **1920**, II, 662).

I. Mikrowagen.

a) Mikrowage von Kuhlmann.

Die auf Anregung von Pregl von der Firma W. H. F. Kuhlmann in Hamburg-Barmbeck konstruierte Wage hat sich in der Praxis ausgezeichnet bewährt. Sie ermöglicht Wägungen bis zu einer Genauigkeit von $\pm\ ^1/_{1000}$ mg und gestattet infolge der kurzen Schwingungsdauer sogar ein rascheres Arbeiten als dies mit der gewöhnlichen Makrowage möglich ist. Die Empfindlichkeit zeigt keine Änderung bis zu einer Maximalbelastung von 20 g. Der Wagebalken besitzt eine Länge von 70 mm und ist mit 100 Einkerbungen zum Aufsetzen des 5 mg schweren Reiters versehen. Eine an der Reiterverschiebung befestigte Lupe gestattet ein bequemes Ablesen und gleichzeitige Kontrolle für richtiges Sitzen des Reiters. Die Wage befindet sich in unbelastetem Zustande nur dann im Gleichgewicht, wenn der Reiter in der ersten linken Kerbe sitzt. Die Versetzung desselben in die hundertste Kerbe rechts entspricht einer Belastungsänderung von 10 mg. Daraus folgt für die Reiterverschiebung um nur einen Zahn die $\pm$ Belastung von 0,1 mg. Diese bedingt eine Ausschlagsänderung von 10 Teilstrichen auf der unten abzulesenden Skala. Einem solchen Teilstrich entspricht daher die Belastung von 0,01 mg. Da nun das Ablesen der Skala in einem Vergrößerungsspiegel geschieht, so macht das Abschätzen von Bruchteilen ganzer Teilstriche keine Schwierigkeiten, und man erhält infolgedessen eine Genauigkeit der Wägungen bis zu $\pm$ 0,001 mg. Das Abwägen geschieht nun in der Weise, daß man zuerst, wie bei der Makroanalyse, durch Auflegen der Gewichte auf die rechte Wagschale und Aufsetzen des Reiters, die ersten vier Dezimalen sucht; dann bestimmt man die Ausschlagsdifferenz des Skalenzeigers, indem man den Ausschlag desselben durch sorgfältiges Loslassen der Arretierung auf ca. 5 Teilstriche bringt. Diese Differenz liefert die 5. und 6. Dezimale und muß zu dem Gewichte addiert werden, wenn sie positiv ist, d. h. sich auf der rechten Seite der Skala findet; liegt sie dagegen auf der linken Seite, so wird sie vom gefundenen Gewichte subtrahiert.

Die Empfindlichkeit der Wage kann zu jeder Zeit leicht kontrolliert werden; sie muß für das Verschieben des Reiters um einen Zahn stets eine Ausschlagsdifferenz von 10 Teilstrichen ergeben. Der Nullpunkt ist besonders für zeitlich weit auseinanderliegende Wägungen oft zu kontrollieren. Die Abweichung kann leicht durch vorsichtiges Drehen des Rädchens an der Fahne korrigiert werden.

Wichtig ist, daß die Wage an einem vollkommen erschütterungsfreien Ort aufgestellt wird. Am besten benützt man als Unterlage eine Marmorplatte, welche auf Eisenträgern aufliegt, die in eine Grundmauer eingelassen sind. Die auf S. 28 erwähnte Aufstellung auf breiten weichen Kautschukstopfen, die mit einer Messingauflagsplatte bedeckt sind, ist hier besonders empfehlenswert. Starke Licht- oder Wärmequellen dürfen sich nicht in unmittelbarer Nähe befinden, da sie leicht Nullpunktsverschiebungen bewirken. Auch hüte man sich davor,

Temperaturunterschiede und dadurch bedingte Luftströmungen in der Wage entstehen zu lassen, was z. B. durch Auflegen der Hände an die Seitentüren des Gehäuses oder durch Stehenlassen des kalten Kupferblockes neben der Wagschale bewirkt wird.

Auch P. Hermann in Zürich [1]) hat für den Zweck der Mikroanalyse eine Wage gebaut, welche aber eine viel längere Schwingungsdauer zeigt. Sie ist der gewöhnlichen Analysenwage von Hermann nachgebildet und verlangt eine verhältnismäßig leichte Handhabung.

Beide mikroanalytischen Wagen können von jedermann selbst gereinigt werden. Zu diesem Zwecke werden sie vorsichtig auseinander-

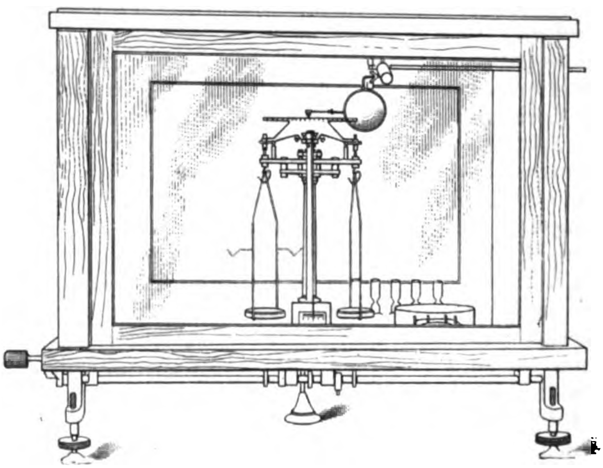


Fig. 1. Mikrowage von Kuhlmann.

genommen und die Aufhängekontakte mit Pinsel und Hirschlederlappen sorgfältig abgerieben.

b) Mikrowage von Nernst.

Außer der Kuhlmannschen Analysenwage eignet sich für die Ausführung der gebräuchlichen mikroanalytischen Arbeiten die Mikrowage von Nernst.

Während die Kuhlmannsche Wage im Prinzip der gewöhnlichen Makrowage nachgebildet ist, weist die Nernstsche in der Bauart große Unterschiede auf. Diese bedingen eine weit größere Empfindlichkeit, so daß die Wägungen mit einer Genauigkeit von $0{,}0^{6}1$ g durchgeführt werden können, wenn die Belastung sich im Rahmen von 5 mg hält. Für die meisten Arbeiten genügt die Kuhlmannsche Mikrowage vollständig; sie ist infolge ihrer stabileren Bauart ungeübteren Händen eher zu empfehlen.

[1]) Eine Wage, die sich das Prinzip des Auftriebs zur Wägung nutzbar macht, ist diejenige von Steele & Grant. Diese gilt als die vollkommenste Mikrowage, ermöglicht sie doch eine Genauigkeit bis zu 4 Millionstel Milligramm.

Die Nernstsche Wage besitzt einen Wagebalken, der aus einem dünnen Quarzröhrchen besteht. Dieser ist auf einem quer dazu gespannten Quarzfaden mit Schellack angeklebt [1]) und trägt einerseits den unten seitlich abgebogenen Zeiger und eine Glaskugel als Gegengewicht, andererseits ein an einem Wollastonfaden befestigtes Wägeschälchen.

Zwei Arretierungsbacken halten den Wagebalken in der Ruhelage. Der Zeiger spielt vor einer 200teiligen Skala, die für eine Belastung von 5 mg bestimmt ist. Die Ablesungen werden bei ruhendem Zeiger vor-

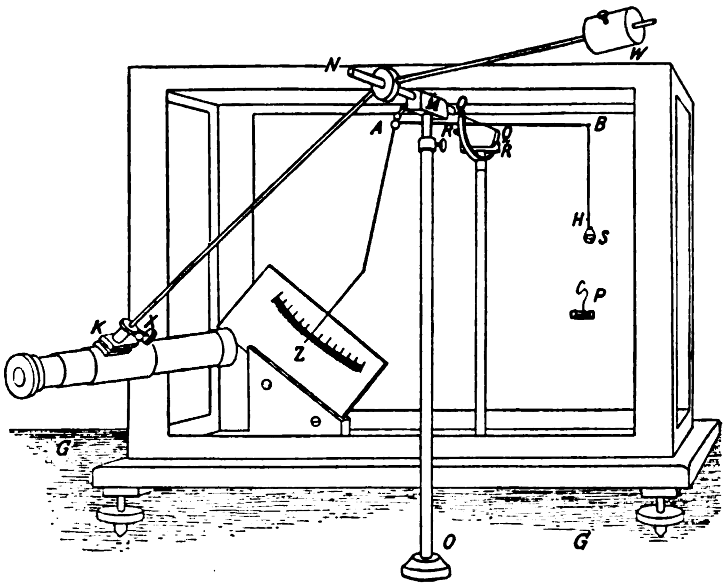


Fig. 2. Mikrowage von Nernst.

genommen, und zwar mit Hilfe eines Zeißschen Ablesemikroskops, das um eine Achse drehbar ist.

Bevor die Wage für analytische Wägungen gebraucht wird, hat man sich eine Korrektionskurve aufzuzeichnen. Diese wird durch Einzel- und allmähliches Zusammenwägen kleiner Drahtstückchen (10—20) erhalten. Als Ordinaten trägt man die Differenzen aus den Summen der zusammengewogenen Drähte und den aus den Gewichten der einzelnen Drähte gebildeten Summen auf; als Abszissen dienen die zugehörigen Skalenausschläge.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit wiegt man alle Drähte zusammen auf einer Kuhlmannschen Wage. Das ermittelte Gewicht

[1]) Das Aufspannen dieses Quarzfadens sowie das Anbringen des Wagebalkens wird selbst vorgenommen. Eine genaue Angabe darüber findet sich im Handbuch der mikroskopischen Technik: Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie von Dr. J. Donau, Stuttgart 1913.

teilt man durch die Anzahl der korrigierten Skalenstriche, die für die Summe aller Drähte gefunden wurde.

Um die Wage zur Gewichtsbestimmung hygroskopischer Substanzen zu verwenden, verkittet man sorgfältig alle Stellen des Gehäuses, bestreicht die unteren Ränder desselben mit Wollfett und bringt an Stelle der Türe eine kleine verschließbare Öffnung an. Im Innern der Wage wird am besten als Trockenmittel gebrannter Kalk aufgestellt.

II. Allgemeine Arbeitsmethoden.

Die meisten der für die Makroanalyse gebräuchlichen Arbeitsmethoden besitzen auch für die Mikrotechnik volle Geltung. Doch treten hier gewisse Operationen in den Vordergrund, die ein Arbeiten mit kleinen Mengen besonders gut gestatten. Sie finden sich zusammengestellt in dem ausgezeichneten Handbuch der mikroskopischen Technik: Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie von Dr. J. Donau[1]). Es können hier nur die Operationen, die zur Ausführung quantitativer Analysen nötig sind, näher ausgeführt werden.

Um einen Stoff gravimetrisch zu bestimmen, wird dieser in eine möglichst schwerlösliche Verbindung von bekannter Zusammensetzung übergeführt, deren Gewicht ermittelt wird. Zu diesem Zwecke sind die folgenden Operationen notwendig:

1. Abwägen der Substanz in fester oder flüssiger Form.
2. Lösen der abgewogenen Substanzmenge.
3. Ausfällen der Verbindung in unlöslicher Form.
4. Filtrieren des Niederschlags.
5. Waschen und Trocknen desselben.
6. Abwägen.

Das Abwägen erfolgt auf der Kuhlmannschen oder Nernstschen Mikrowage; bedient man sich der letzteren, so ist die Substanzmenge auf 5 mg zu reduzieren. Zu den nachfolgenden Operationen müssen infolgedessen Gefäße kleinster Dimensionen verwendet werden.

A. Das Lösen und Ausfällen der Substanzen.

Das Lösen der abgewogenen Substanzmenge erfolgt immer, um Verluste zu vermeiden, im Gefäß, in welchem die Fällung vollzogen wird. Donau verwendet zur Lösung und nachherigen Ausfällung:

a) Einfache Glas- oder Quarzschälchen, wenn es sich um die Fällung grobflockiger Niederschläge handelt.

b) Kleine Platinschälchen oder Tiegelchen, wenn der Aufschluß von Substanzen in Betracht kommt. In beiden Fällen besitzen die Schälchen einen steil verlaufenden Ausguß. Nach dem Aufschließen der Substanz behandelt man die erkaltete Schmelze mit verdünnter

[1]) Geschäftsstelle des „Mikrokosmos“, Frankhsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1913. Die Figuren 1 bis 13 dieses Abschnittes sind diesem Buche entnommen.

Salzsäure, wobei man besondere Vorsicht beachten muß, um Verluste durch Verspritzen zu verhindern.

c) Sogenannte Fällungsröhrchen (Fig. 3), die vor den oben erwähnten Schälchen den Vorteil besitzen, daß kriechende, krystallinische Niederschläge leichter herausgebracht werden. Diese werden auch dann verwendet, wenn die Niederschläge in großer Menge ausfallen, oder wenn das Lösen von Substanzen unter Aufbrausen erfolgt.

Diese Quarz- oder Glasröhrchen besitzen eine Länge von 3—4 cm und einen Durchmesser von 1 cm. Das eine Ende ist auf eine Länge von 1—1$^1/_2$ cm auf den Durchmesser von 1 mm ausgezogen.

Über diesen capillaren Teil wird ein dünner Gummischlauch gezogen, der mit einem Glaspfropfen abgeschlossen werden kann. Die Substanz wird unter Schrägstellung des Röhrchens in den ausgebauchten Teil eingeführt und kann dort durch tropfenweise Zugabe von Lösungsmittel

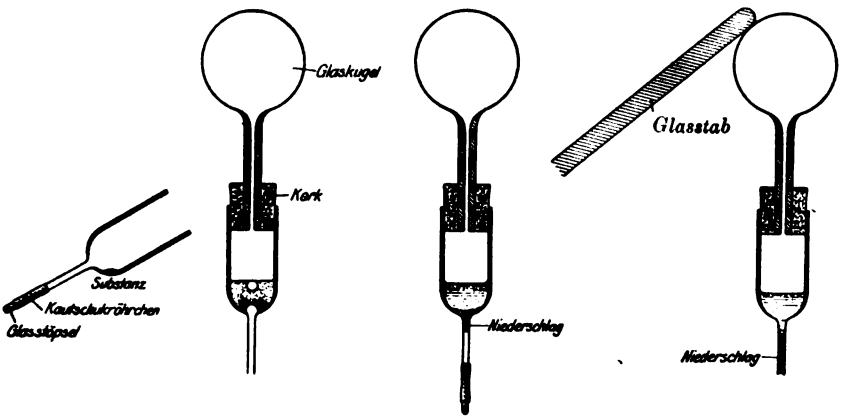


Fig. 3. Fällungs- und Filtrationsröhrchen.

gelöst werden. Durch gelindes Erwärmen dieses Röhrenteils mit Hilfe einer Mikroflamme wird die Auflösung beschleunigt. Die klare Lösung versetzt man zur Fällung tropfenweise mit dem entsprechenden Reagens und dreht dann das Röhrchen kurze Zeit zwischen den Fingern, damit sich der Niederschlag nicht zu fest ansetzt. Um eine gute Durchmischung der Flüssigkeiten zu erzielen, benützt man ein auf das Fällungsröhrchen aufgesetztes Kugelröhrchen. Durch kurzes Erhitzen der Glaskugel findet nach erfolgtem Öffnen des Kautschukverschlusses ein Einströmen von Luftblasen statt, wodurch die Flüssigkeiten innig gemischt werden. Man verschließt nun wieder das Schlauchstück und läßt den Niederschlag absitzen.

d) Austarierte Fällungsschälchen, welche die genauesten Analysenwerte bedingen. Selbst bei sorgfältigstem Arbeiten bleiben Spuren des Niederschlags nach dem Abfiltrieren an den Wandungen der Fällungsgefäße hängen und entziehen sich so der Wägung. Indem Donau zur Fällung kleine Platinschälchen verwendet, welche mit den

Filterschälchen zusammen gewogen werden, kann diese Fehlerquelle umgangen werden.

Die Herstellung der Fällungsschälchen (Fig. 4 und 5).

Die Herstellung dieser Fällungsschälchen kann nach den Angaben von Donau sehr leicht selbst geschehen. Man stanzt aus sehr dünner Platinfolie Scheibchen in der Größe von 15 mm[1]; 2—3 solcher Scheibchen werden, um eine größere Undurchlässigkeit zu erhalten, zusammengeschweißt, was durch Erhitzen mit Hilfe eines Lötrohres und gleichzeitiges Hämmern des rotglühenden Platinblechs erreicht wird. Vorher sind an die Scheibchen dünne Platindrähte angeschweißt worden, welche zum Anfassen derselben dienen. Das Pressen der Scheibchen zu flachen Schälchen geschieht auf einer Gummiplatte. Man verwendet am besten einen kleinen Achatpistill als Preßstempel.



Fig. 4. Fällungsschälchen.

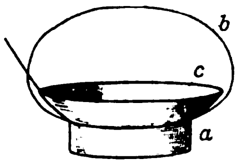


Fig. 5. Fällungsschälchen mit Filterschälchen.

Die flache Uhrglasform bedingt kein Faltenwerfen des Platinblechs, welche Ursache unangenehmer Capillarwirkungen würde. Vorsichtshalber macht man dann eine Dichtigkeitsprobe mit einer Salzlösung auf einer sauberen Unterlage.

Diese Fällungsschälchen werden mit den später beschriebenen Filterschälchen zusammen austariert (s. Fig. 5) und dann auf die Filtriercapillare aufgesetzt. Das Gewicht der beiden Schälchen beträgt bis 0,2 g.

B. Das Filtrieren des Niederschlags.

Die zur Mikrofiltration verwendete Apparatur (Fig. 6 und 7) beruht auf dem Prinzip des Goochtiegels.

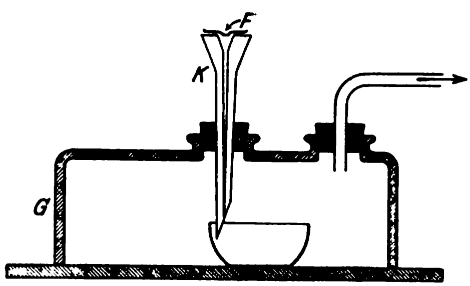


Fig. 6. Filtrationsvorrichtung.

An Stelle des Trichters findet sich hier die Filtriercapillare, welche mittels eines gutschließenden Pfropfens in die mittlere Öffnung einer abgesprengten Woulfschen Flasche eingesetzt wird; diese steht gut aufgeschliffen auf einer Glasplatte. Durch den zweiten Hals der Flasche führt ein Glasrohr zur Saugvorrichtung. Ein Dreiweghahn mit Schwanzbohrung ermöglicht die Verbindung der Filtrierglocke mit der Wasserstrahlpumpe, dem Aspirator und der Atmosphäre.

[1]) Nach dem gleichen Verfahren werden auch etwas größere Schälchen dargestellt (22 mm Durchmesser), welche aber ohne Filterschälchen zur Wägung gelangen und dann verwendet werden, wenn größere Flüssigkeitsmengen nötig sind.

Die Filtriercapillare ist ca. 5 cm lang; sie besitzt einen inneren Durchmesser von $^1/_8$ mm, der sich oben zu einer konischen Öffnung von 3 mm weitet. Dieser obere Rand muß ganz glatt poliert sein, damit die aufgelegten Filter bzw. Filterschälchen gut anliegen.

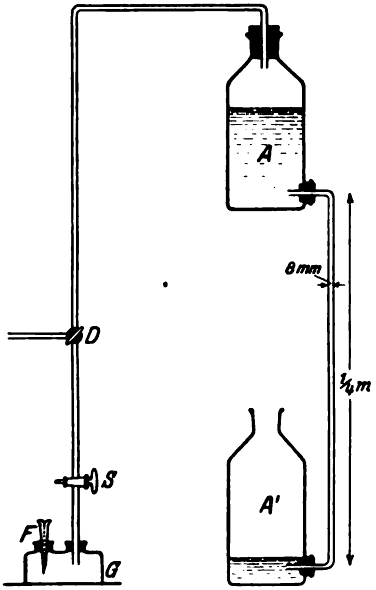


Fig. 7. Filtrationsvorrichtung.

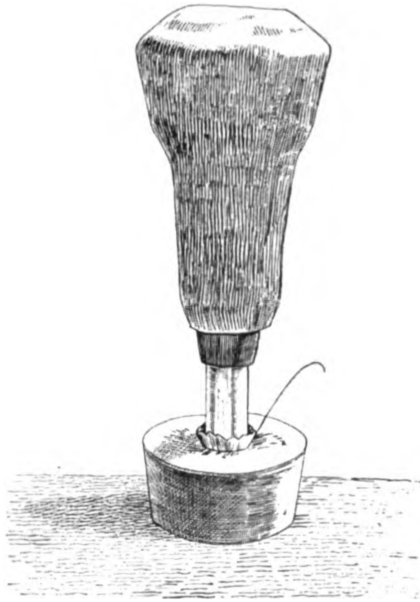


Fig. 8. Herstellung des Platinschwammfilterschälchens.

Die Herstellung der Platinschwammfilterschälchen.

Für die quantitative Analyse haben sich die Platinschwammfilterschälchen am besten bewährt.

Man stanzt aus feiner Platinfolie Scheibchen von 16 und 15 mm Durchmesser. Am größeren Scheibchen wird ein 4 cm langer, dünner Platindraht als Henkel beidseitig angeschweißt. Mit Hilfe einer feinen Nähnadel werden beide Scheibchen bis auf einen 2 mm breiten Rand siebartig gelocht[1]). Beide Platinsiebe werden dann nacheinander mit einem 10 mm dicken Messingstab auf der Gummiunterlage zu Schälchen geformt.

Als Filtermaterial verwendet man am besten Platinschwamm. Dieser wird im Platinschälchen selber erzeugt. Man füllt zu diesem Zweck fein gepulverten Platinsalmiak bis zu $^1/_3$ der Höhe in das Schälchen und glüht auf einem Platinblech bis zur Zersetzung der Platinverbindung. Nun wird das Schälchen auf die Filtriercapillare aufgelegt und dort durch Saugwirkung festgehalten. Die äußerst lockere Platinschwamm-

[1]) Man legt, um möglichst gleich große Löcher zu erhalten, das Platinscheibchen auf ein dickeres Schreibpapier, das auf einer Glasplatte liegt.

masse preßt man währenddem durch Andrücken eines Glasstabes zusammen. Ist der Boden auf diese Weise geebnet, so schiebt man das zweite Siebschälchen in das erste hinein und preßt nun das so erhaltene doppelbodige Schälchen nochmals auf der Gummiplatte mit dem Metallstempel.

Zwecks Reinigung legt man das fertige Filterschälchen für einige Zeit in heiße Salpetersäure und wäscht dann mit heißem Wasser gut aus. Ein gutes Filterschälchen darf beim Waschen unter Aspiratordruck fast keine Luftbläschen in die Filtriercapillare durchlassen. Ist dies nicht der Fall, so stampft man den Filterboden unter schwachem Drücken mit einem Glasstab, bis die Dichtigkeit des Filters genügt. Nun wird das Schälchen auf einem Platinblech zur schwachen Rotglut erhitzt und dann rasch in einen gewöhnlichen Exsiccator gegeben, der mit Schwefelsäure oder gebranntem Kalk versehen ist. Nach einer halben Minute kann abgewogen werden. Das Schälchen ist gebrauchsfertig, wenn dasselbe nach nochmaligem Durchsaugen von heißem Wasser Gewichtskonstanz zeigt.

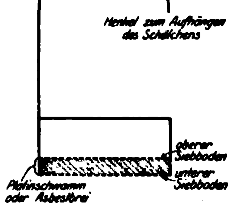


Fig. 9. Filterschälchen im Schnitt.

Um die Niederschläge auf dieses Platinfilterchen zu bringen, bedient man sich beim früher erwähnten Fällungsröhrchen wieder des bereits zum Durchmischen der Flüssigkeiten verwendeten Glaskugelaufsatzes. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, entfernt man langsam das Kautschukröhrchen; sollte sich dabei ein Überdruck im Innern zeigen, so erwärmt man die abgehobene Kugelröhre schwach, setzt sie wieder auf und kann nun, ohne ein Austreten der Flüssigkeit befürchten zu müssen, das Kautschukröhrchen abnehmen. Indem man nun die Kugel mit einem heißen Glasstabe berührt, kann man den Inhalt leicht tropfenweise ins daruntergestellte Filterschälchen bringen (vgl. Fig. 3).

Die Glaswand wird nach Zugabe von einem Tropfen Waschwasser mit einer feinen Taubenfederfahne abgerieben und der Tropfen durch Einsetzen des Glasaufsatzes herausgedrückt. Dies wird so lange wiederholt, bis das Waschwasser ganz klar abläuft [1]). Zum Schlusse wäscht man mit 5—10 Tropfen der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit.

Erfolgt die Ausfällung der Substanz in dem kleinen Fällungsschälchen, welches mit dem Filterschälchen zusammen abgewogen wird, so verfährt man folgendermaßen:

Beide Schälchen werden nach erfolgter Ausfällung zusammen auf die Filtriercapillare gebracht. Nach dem Einschalten der Wasserstrahlpumpe hebt man das Fällungsschälchen ab, stellt das Filterschälchen unter Aspiratordruck und gibt nun tropfenweise den Inhalt des Fällungsschälchens auf das Filter. Gleichzeitig träufelt man etwas Waschflüssig-

[1]) Ein abgelaufener Tropfen darf nach dem Verdunsten auf einem abgewogenen Platinschälchen keine merkliche Gewichtszunahme hervorbringen.

keit aus einer Spritzflasche ins obere Schälchen, wodurch der größte Teil des Niederschlags ins Filtrierschälchen gespült wird.

Ganz analog bringt man den Niederschlag aufs Filter, wenn die Fällung in einem größeren Schälchen vollzogen worden ist.

Bei Trennungen, bei welchen das Filtrat zu einer weiteren Bestimmung dienen soll, und die Platinschälchen zur Aufnahme desselben zu klein sind, filtriert man in ein Platin- oder Porzellantiegelchen, dampft ein und spült wieder in ein Fällungsschälchen. Man kann ferner das Filtrat in einem Fällungsröhrchen auffangen und in diesem fällen.

C. Das Trocknen und Glühen des Niederschlags.

Nachdem der Niederschlag ausgewaschen ist, bringt man denselben zum Trocknen am besten in den Stählerschen Block. Dieses ist ein Aluminiumblock mit einer weiten Bohrung, der die Innehaltung einer bestimmten Temperatur ermöglicht. Das Trocknen ist in einigen Minuten beendigt. Soll der Niederschlag geglüht werden, so bringt man das Filtrierschälchen eventuell samt dem Fällungsschälchen auf ein Platinblech, trocknet langsam mit der Flamme eines Sparbrenners und glüht hierauf bei mehr oder weniger offener Flamme. Das Fällungsschälchen wirkt als Deckel.

III. Bestimmung der wichtigsten Metalle und Säuren.

Die Reaktionen, welche zur Abscheidung von möglichst schwerlöslichen Verbindungen angewandt werden, unterscheiden sich nur durch unwesentliche Abänderungen von denen der Makroanalyse. Sie sollen daher hier nur in kurzer Zusammenstellung erwähnt werden, unter besonderer Berücksichtigung der kleinen Kunstgriffe.

Aluminium. Man fällt das Aluminium als Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak und führt dieses durch Glühen in das Oxyd über.

Ein Alaunkryställchen wird in Wasser gelöst und nach Zusatz von mäßig verdünnter Salmiaklösung mit dreifach verdünntem Ammoniak gefällt. Der Überschuß an Ammoniak wird durch vorsichtiges Erwärmen vertrieben. Nach zweistündigem Stehen wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und endlich am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz stark geglüht. Bei Anwesenheit von sehr geringen Aluminiummengen setzt man vor der Fällung etwas Sublimatlösung zu.

Ammonium. Man fällt als Ammonplatinchlorid, wobei man die Bestimmung ausführt, wie beim Kaliumchlorid angegeben ist.

Antimon. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung fällt man das Antimon als Antimontrisulfid. Den Überschuß an Schwefelwasserstoff saugt man ab unter Zuhilfenahme eines kleinen, über das Schälchen gestülpten Trichterchens, welches mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Das Trocknen erfolgt bei 190—200°.

Arsen. Aus der Lösung von arseniger Säure wird das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid gefällt, unter vor-

herigem Ansäuern mit Salzsäure. Der Überschuß an Schwefelwasserstoff wird wie vorhin abgesaugt und der Niederschlag bei 100° getrocknet.

Barium. Man fällt das gelöste Bariumsalz mit Schwefelsäure. Zu diesem Zweck versetzt man die heiße Lösung mit einigen Tropfen zehnfach verdünnter Schwefelsäure. Nach mehrstündigem Stehen wird filtriert. Durch längeres Digerieren auf dem Wasserbad unter öfterem Zusatz des verdampften Wassers wird der Niederschlag besonders gut filtrierbar. Dann wäscht man mit 10—20 Tropfen heißem Wasser, trocknet und glüht schwach.

Um fremde Stoffe, die leicht adsorbiert werden, aus dem Niederschlag zu entfernen, setzt man nach dem Glühen das Auswaschen fort, wobei einige Tropfen Waschwasser zur völligen Reinigung genügen. Das Gleiche gilt für das durch Fällung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid erhaltene Bariumsulfat.

Blei. Man fällt mit Schwefelsäure als Bleisulfat und wägt als solches. Die salpetersaure Lösung wird nach Zusatz von Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Versetzen mit verdünntem Weingeist und Absetzen des Bleisulfat wird abfiltriert, mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und bei 200° getrocknet.

Calcium. Die Fällung wird aus ammoniakalischer Lösung mit oxalsaurem Ammon durchgeführt und der Niederschlag von Calciumoxalat nach 6—12stündigem Stehen filtriert. Nach erfolgtem Trocknen bei 100° kann man entweder das Oxalat abwägen, oder dieses durch Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut in das Carbonat überführen. Das Oxyd, welches durch längeres, stärkeres Glühen erhalten wird, kann ebenfalls zur Bestimmung dienen.

Chrom. Aus einer Kaliumbichromatlösung wird das Chrom mit Hilfe von Bariumacetat als Bariumchromat gefällt. Der Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und schwach geglüht.

Eisen. Man fällt das gelöste Eisen mit Ammoniak und glüht den Niederschlag zu Eisenoxyd. Das metallische Eisen wird in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und von dieser Lösung 1—2 Tropfen abgewogen. Zur Fällung verwendet man einen Überschuß von reinem Ammoniak. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird getrocknet und schwach geglüht.

Kalium. Die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von Kaliumchlorid versetzt man nach erfolgtem Zusatz einiger Tropfen wasserfreien Alkohols und Äthers mit Platinchlorwasserstoffsäure. Nach einigem Stehen wird filtriert, gewaschen und bei 130° gewogen.

Kieselsäure. Das Aufschließen der Substanz erfolgt in einem kleinen Platintiegelchen mittels Soda oder Borsäureanhydrid. Nach dem Auflösen in Salzsäure wird zur Trockne eingedampft und zum Rückstand, der mit starker Salzsäure angefeuchtet ist, nach 10 Minuten langem Stehen etwas Wasser hinzugefügt und filtriert. Bei Verwendung von Borsäureanhydrid wird durch Zusatz von Methylalkohol und Essigsäure

alles Bor verjagt und dann wie oben verfahren. Das Filtrat wird nochmals eingedampft, in Salzsäure aufgenommen, der Rückstand ins gleiche Filterschälchen filtriert und nochmals stark geglüht.

Kobalt. Man fällt dieses aus einer Lösung von Kobaltammonsulfat durch Zugabe von Nitrosobetanaphthol und glüht den erhaltenen Niederschlag zu metallischem Kobalt durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Die warme, mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird tropfenweise mit einer Lösung von Nitrosobetanaphthol in 50%iger Essigsäure versetzt, der Niederschlag filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und nach Zusatz von wenig Oxalsäure schwach und schließlich stark geglüht. Die Umwandlung in das metallische Kobalt erfolgt durch Erhitzen des Schälchens in einer schwer schmelzbaren Röhre, durch welche Wasserstoff geleitet wird.

Kupfer. Aus der Kupferlösung in verdünnter Salpetersäure fällt man das Kupfer durch tropfenweises Zufügen von Kalilauge; dann wird filtriert, getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach dem Glühen wird nochmals gewaschen.

Magnesium. Man fällt das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat und führt dieses durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat über. Zu einer mit ganz wenig Salzsäure und Phenolphthalein versetzten, warmen Lösung von Ammoniummagnesiumsulfat läßt man nach Zusatz einiger Tropfen einer 5%igen Lösung von Natriumphosphat Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung eintropfen. Man fügt noch einen Überschuß von 2—3 Tropfen hinzu und filtriert nach halbstündigem Stehen. Das Glühen geschieht auf dem Platinblech mit einem rauschenden Brenner.

Mangan. Aus einer mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten Lösung von Mangansulfat fällt man das Mangan mit Schwefelammon und führt den Niederschlag durch Glühen in Manganoxyduloxyd über. Ein Zusatz von Sublimat erleichtert das Filtrieren.

Nickel. Die Fällung wird mit Dimethylglyoxim ausgeführt und der Niederschlag als solcher gewogen. Bei der Berechnung des Nickels ist die gleiche Korrektur wie bei der Makrobestimmung notwendig. Man versetzt die Lösung des Nickelsalzes mit einem Überschuß einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim. Durch Hinzufügen von Ammoniak bis zum auftretenden Ammoniakgeruch wird die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und zwischen 110—120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Phosphorsäure. Man fällt die Phosphorsäure durch Zugabe von Ammonnitrat, genügend Salpetersäure und etwas Ammonmolybdat als gelbes Ammonphosphormolybdat, welches bei 160—170° getrocknet und gewogen wird.

Quecksilber. Man fällt das Quecksilber als Sulfid durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zur schwach angesäuerten Sublimatlösung. Nach einigem Stehen wird filtriert, gewaschen und bei 110—120° getrocknet.

Salpetersäure. Die Bestimmung wird durch Fällung mit Nitronacetatlösung als Nitronnitrat vorgenommen. Wegen der nötigen Kühlung verwendet man am besten Fällungsröhrchen, die man in Eiswasser stellt. Die Fällung der verdünnten, mit einer Spur Schwefelsäure versetzten Lösung geschieht bei Siedehitze, worauf man nach einstündigem Stehen im Eiswasser abfiltriert, auswäscht und bei 110° trocknet.

Salzsäure. Man fällt die schwach salpetersaure Lösung von Natriumchlorid mit Silbernitrat und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und bei 130° bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

Schwefelsäure. Zur Fällung der Schwefelsäure versetzt man die schwach saure, warme Lösung des Sulfats tropfenweise mit einer heißen Lösung von Bariumchlorid. Nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbad wird abfiltriert, getrocknet, schwach geglüht und nochmals mit einigen Tropfen heißem Wasser gewaschen.

Silber. Man fällt das Silber aus der verdünnt salpetersauren, warmen Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure als Silberchlorid, läßt einige Zeit auf dem Wasserbad stehen, filtriert, wäscht und trocknet bei 130°.

Wismut. Man fällt das Wismut aus der salpetersauren, mit Ammoniak neutralisierten Lösung, nach Zusatz eines Tropfens Ammonchloridlösung mit Wasser. Nach dem Absetzen wird filtriert, bei 100° getrocknet und als Wismutoxychlorid gewogen.

Zink. Die Fällung wird mit Schwefelwasserstoffwasser durchgeführt und der Niederschlag des Zinksulfids zu Zinkoxyd geglüht. Man macht die Lösung mit Ammoniak alkalisch und neutralisiert mit Essigsäure. Nach erfolgtem Zusatz eines Tropfens reiner Sublimatlösung wird mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt, nach einigem Stehen filtriert und ausgewaschen. Der Niederschlag wird bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Zinn. Die schwach salzsaure Lösung des Zinnchlorids wird mit überschüssigem Ammonnitrat gefällt, längere Zeit erwärmt, filtriert und gewaschen. Nach dem Trocknen glüht man längere Zeit ziemlich stark und wägt als Zinnsäure.

IV. Andere mikrochemische Methoden.

Die mikrochemischen Methoden werden mit Erfolg auf die Gebiete der Maßanalyse, Polarimetrie und Gasanalyse übertragen.

A. Mikromaßanalyse.

Man bedient sich einer Doppelbürette (Fig. 10), bei welcher die Verbindung der beiden Röhren durch ein kugelförmiges Reaktionsgefäß stattfindet. Dieses Kugelgefäß von 20 ccm Inhalt trägt außerdem noch eine verschließbare Röhre zum Einführen der zu untersuchenden Probe und, gegenübergestellt, ein zur Entleerung dienendes Rohr.

Vor der Einmündung ins Reaktionsgefäß sind bei den 3 unteren Röhren gutschließende Hähne angebracht, welche mit wenig Vaseline

eingefettet werden. Die beiden Büretten besitzen eine innere Weite von 0,35 cm und eine Länge von 40 cm. Das ganze System wird leicht beweglich aufgehängt.

Der Inhalt jeder Bürette beträgt 3 ccm; jeder Kubikzentimeter ist in 100 Teile geteilt, wodurch unter Zuhilfenahme einer Lupe eine Ablesung von 0,001 ccm möglich wird.

Als Titerflüssigkeiten dienen $n/_{100}$-Lösungen. Man füllt sie mit fein ausgezogenen Pipetten in die Büretten.

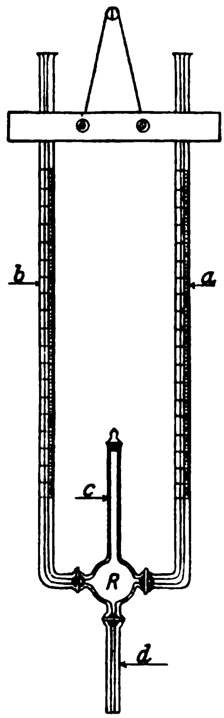


Fig. 10.
Mikrodoppelbürette.

1. Alkalimetrie.

Man verwendet als Indicator am vorteilhaftesten eine Lösung von 2 mg gereinigtem Jodeosin in 1 l reinem Äther. Davon verbraucht man für jede Titration ungefähr 2 ccm. Der Farbenumschlag tritt schon bei Zusatz von 0,002 ccm Lauge ein. Lackmus oder Methylrot sind nur dann brauchbare Indicatoren, wenn die Apparatur aus widerstandsfähigem Glas verfertigt ist, und wenn jede Spur Kohlensäure durch Auskochen[1]) entfernt wird. Man beendet die Titration meist mit Lauge und zieht die für den Umschlag erforderliche Menge von 0,002 ccm ab.

2. Jodometrie.

Das zur Titerbestimmung verwendete Arsentrioxyd wird nach sorgfältigster Reinigung im Reaktionsgefäß durch Zusatz einiger Tropfen Alkali gelöst. Nach der Neutralisation mit Salzsäure setzt man einige Kubikzentimeter $5^0/_0$iger, mit Kohlensäure gesättigter Lösung von Natriumbicarbonat zu und titriert.

Auf die Qualität der verwendeten Stärke muß besonders geachtet werden.

Über die Bestimmung von Schwermetallen und Alkaloiden vergleiche die Originalarbeit.

3. Fällungsanalysen.

Eine Chlorjonbestimmung nach Volhard wird folgendermaßen durchgeführt. Man löst die Substanz in der Kugel in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit einem kleinen Überschuß einer $n/_{100}$-Silbernitratlösung. Nach erfolgtem Zufügen einiger Tropfen einer Eisenammoniumalaunlösung, welche mit etwas Salpetersäure versetzt wurde, titriert man den Überschuß mit $n/_{100}$-Rhodanammoniumlösung zurück.

[1]) Am besten mit einer elektrisch geheizten Platinspirale.

B. Mikropolarimetrie.

Man verwendet zur polarimetrischen Untersuchung kleiner Flüssigkeitsmengen eine 5 cm lange Capillare aus schwarzem Glas. Diese wird vermittelst zweier Schlauchstücke in einem weiteren Schutzrohr befestigt, welches möglichst genau in die vorhandene Makropolarisationsröhre hineinpaßt. Die zu untersuchende Flüssigkeit in der Capillare wird beidseitig durch zwei runde Deckgläschen abgeschlossen. In diesem Zustand läßt sich die Capillare genügend lange aufbewahren.

Als Lichtquelle kann gewöhnliches Natriumlicht verwendet werden. Man erhält solches Licht, indem man eine Sodaperle in der Flamme eines Bunsenbrenners befestigt.

C. Mikrogasanalyse.

Donau bedient sich dazu eines Apparates (Fig. 11)[1], der sowohl die genaue Messung des geringen Gasvolumens gestattet, als auch eine vollständige Absorption der betreffenden Gasart ermöglicht.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, besitzt die im Innern des Wassermantels durchgehende Capillare eine Millimetereinteilung. Sie ist an beiden Enden erweitert; das obere Ende wird mit einem Stöpsel geschlossen, das untere bildet den Absorptionsraum. Vermittels einer Schraube des Ansatzrohres, die in Quecksilber läuft, läßt sich der Flüssigkeitsfaden der Capillare beliebig verschieben. Das Ganze ist leicht drehbar an einem Stativ befestigt[2]).

Zur Absorption von Kohlendioxyd dient eine fast gesättigte Lösung von Kalium-

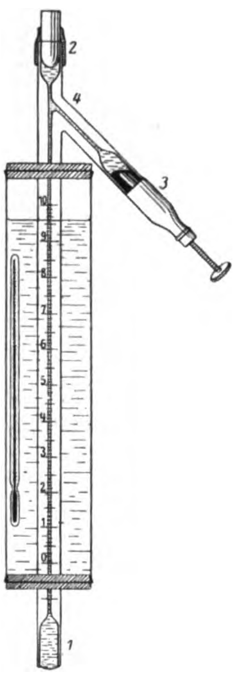


Fig. 11. Mikrogasbürette.

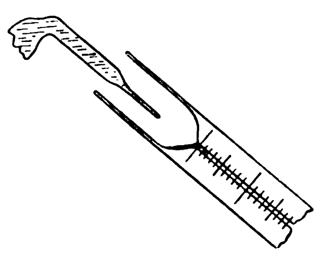


Fig. 12. Gasbürette um 135° nach links gedreht.



Fig. 13.

hydroxyd; zur Absorption des Sauerstoffes versetzt man obige Lösung noch mit Pyrogallussäure.

[1]) Der Apparat ist im Handel erhältlich.
[2]) Die Achse steht zur Zeichnung senkrecht.

Bei der Ausführung der Bestimmung verfährt man folgendermaßen: Die hineingebrachte Gasblase wird mit dem unteren Ende auf Null eingestellt, die Länge abgelesen und zugleich die Temperatur notiert. Hierauf verschiebt man die Blase gegen das Ansatzrohr, dreht den Apparat um 135° nach links (Fig. 12) und saugt die Flüssigkeit mit Hilfe einer Pipette aus dem Absorptionsraum. Nach dem Anfüllen desselben mit Kalilauge dreht man den Apparat in Stellung Fig. 13 und bringt nun die Blase während $^1/_2$ Minute in innige Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit. Dann saugt man die Blase wieder zurück, entfernt die Lauge und ersetzt dieselbe durch Wasser. Nach abermaliger Einstellung der Blase auf den Nullpunkt bestimmt man wieder deren Länge und notiert die Temperatur.

Die Volumenkorrektion des Gases, die infolge der geringfügigen Temperaturveränderung notwendig erscheint, wird so durchgeführt, daß man für jeden Zehntelgrad Temperatursteigerung die Zahl 0,0002 vom Logarithmus des abgelesenen Volumens abzieht.

B. Quantitative Mikroanalyse organischer Verbindungen.

Organische Mikroelementaranalyse[1]).

Bearbeitet von Dr. U. F. Blumer.

Einleitung.

Pregl gebührt unbestreitbar das große Verdienst, die Grundlagen der heutigen organischen Mikroelementaranalyse geschaffen zu haben. Es gelang seiner geschickten Hand die zahlreichen, scheinbar unüberwindlichen Schwierigkeiten zu beseitigen und Arbeitsmethoden zu schaffen, die einwandfreie, fehlerlose Resultate zeitigten. Trotzdem die erste Veröffentlichung seiner Mikrotechnik bereits im Jahre 1912 erfolgte, haben aber seine Verfahren noch nicht eine größere Verbreitung, weder in wissenschaftlichen Laboratorien, noch in der Industrie, gefunden. In den meisten Instituten beherrscht die Makroanalyse wie früher den Platz, wenn auch das Bedürfnis der Substanzersparnis sich heute stärker als je geltend macht. Dieser Umstand findet seine Erklärung in der Kompliziertheit der Preglschen Apparatur, die es einem Analytiker

[1]) Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse. Verl. Jul. Springer, Berlin 1917. Monatsschr. f. Chem. **23**, 1, 1902; Helvetica chimica acta **65**, 157; 1910; **74**, 198; 1911; vgl. auch Diepolder, Chem. Ztg. **43**, 353; 1919. Dubsky: Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen. 1916/17. Verlag Veit u. Comp., Leipzig; Chem. Ztg. **40**, 201; 1916; Ber. **50**, 1709, 1713; 1917; Helvetica chimica acta **2**, 63, 76; 1919; Chem. Weekbl. **16**, 1482; 1919.

erst nach längerem Einarbeiten ermöglicht, fehlerfreie Resultate zu erhalten. Die in der Preglschen Mikroanalyse verwendeten Substanzmengen von 1—2 mg verlangen eine große Empfindlichkeit der Arbeitsmethoden und dementsprechend eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Makroanalyse unnötig sind.

Hier setzt nun die heutige Halbmikroanalyse nach J. V. Dubsky ein, die sich zum Ziele setzte, in der Verminderung der Substanzmenge nicht so weit zu gehen, sondern eine jedem Analytiker meist noch zur Verfügung stehende Substanzmenge von 5—10 mg zu benützen. Es werden damit eine Reihe von Apparaten überflüssig, welche beim Arbeiten mit kleineren Mengen nicht entbehrt werden können. Dadurch nähert sich die Arbeitsweise wieder derjenigen der Makroanalyse und verlangt daher keine besondere Geschicklichkeit des Ausübenden. Pregl hat im Laufe der Zeit seine Arbeitsmethoden wesentlich abgeändert; sie sind heute veröffentlicht in einer ausgezeichneten Monographie, betitelt „Die quantitative organische Mikroanalyse". Aus diesem Grunde wird von einer Beschreibung derselben an dieser Stelle abgesehen.

Die Vorzüge der Halbmikroanalyse gegenüber der Makroanalyse lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Verwendung von Substanzmengen[1]) zwischen 5—10 mg im Gegensatze zu 0,2—1 g bei der Makroanalyse, was eine ca. 50—100fache Ersparnis an Substanz bedeutet.

2. Kürzere Verbrennungsdauer infolge kleinerer Substanzmenge. Ganz erheblich ist diese Zeitersparnis bei der Doppelverbrennung nach Gränacher.

3. Kleinerer Gasverbrauch wegen kürzerer Verbrennungsdauer und geringerer Flammenzahl des Ofens.

4. Leichte Verbrennung auch schwer verbrennbarer Substanzen, da das Verbrennungsrohr leichter intensiv erhitzt werden kann als bei der Makrobestimmung.

5. Mit Hilfe der Mikroanalyse gelingt es auch leicht nachzuweisen, ob in der Analysensubstanz eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch vorliegt. Man erhält in letzterem Fall bei der Ausführung verschiedener Analysen Resultate, die sich um mehrere Prozente unterscheiden. Bei der Makroanalyse unterscheiden sich dagegen die erhaltenen Werte fast gar nicht.

6. Als weiterer Vorteil ist die geringe Platzbeanspruchung des Ofens zu erwähnen, der auf jedem Laboratoriumstisch aufgestellt werden kann. Damit fällt die Notwendigkeit eines bestimmten Verbrennungsraumes dahin.

[1]) Nur bei stickstoffreichen Substanzen ist es vorteilhaft 2—5 mg Substanz zu nehmen.

I. Die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung[1]).

Nach **J. V. Dubsky.**

Die hierzu benötigte Apparatur lehnt sich stark an die für die Makroanalyse nach Dumas gebräuchliche an. Man arbeitet mit beidseitig offenem Verbrennungsrohr und bedient sich zur Kohlendioxydentwicklung eines separaten Bicarbonatröhrchens. Die Verbrennungsröhre ruht auf einer Eisenschiene von 32 cm Länge, welche mit Asbest ausgekleidet ist. Diese Schiene gestattet ein schnelles Anheizen des Verbrennungsrohres und verhindert gleichzeitig ein zu starkes Krummbiegen desselben.

Wie aus untenstehender Figur 14 ersichtlich ist, wird die Eisenschiene auf ein Blechgestell aufgelegt, welches dieselbe in einer Höhe

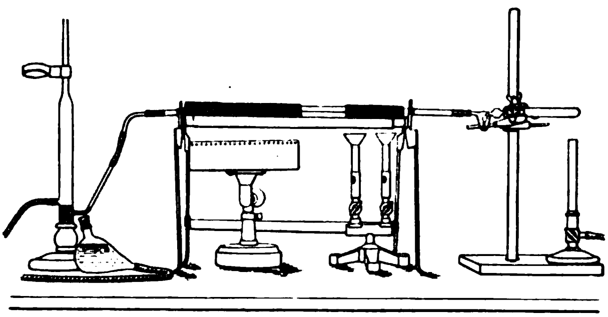


Fig. 14. Stickstoffbestimmungsapparat.

von ca. 20 cm in zwei Einkerbungen trägt. Je zwei der seitlichen Eisenfüße werden in der Entfernung von 30 cm durch drei Bandeisen zusammengehalten. Die oberen beiden Bandeisen tragen die Verbrennungsschiene und das an Stelle von Kacheln verwendete Drahtnetz. Dieses reicht über die ganze Schienenlänge und wird in drei Teile geteilt, die gestatten, erst am Schluß den Röhrenteil, wo die Substanz liegt, zu bedecken.

Die analogen Gestelle finden auch für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung Verwendung.

Elektrische Verbrennungsöfen [2]).

Die gleichen Vor- und Nachteile, welche für die elektrische Makroverbrennung in Betracht kommen, gelten auch für die Mikroanalyse.

---

[1]) Sämtliche Apparaturen für die vereinfachte Mikroelementaranalyse nach J. V. Dubsky werden von den Firmen „Dr. Bender und Dr. Hobein in München und Zürich" sowie „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf", Berlin N 39, Scharnhorststr. 22, geliefert.

[2]) Dubsky, Ber. 50, 1713; 1917.

Die Firma Heraeus & Co., Hanau a. M., liefert elektrische Öfen mit Platindraht als Heizwiderstand. Diese sind für vorliegende Zwecke passend ausgebaut und mit einem umklappbaren Stativ zur Aufnahme der Absorptionsapparate versehen (Fig. 15).

Als besondere Vorteile der elektrischen Verbrennung sind gleichmäßige Erwärmung des Verbrennungsrohres und bequeme Regulierbarkeit der Temperatur zu erwähnen. Als größter Nachteil macht sich die langsame Abkühlung des Heizmantels geltend. Um diesem Übelstand abzuhelfen, versuchte Dubsky den Mantel aus zwei aufklapp-

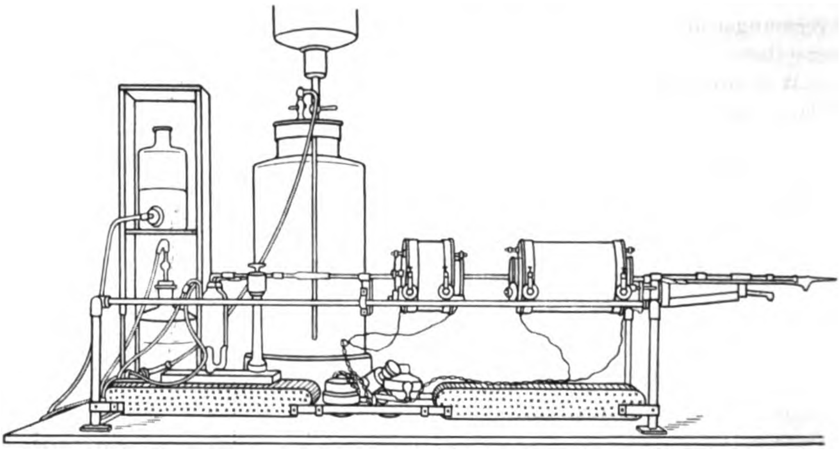


Fig. 15. Elektrischer Verbrennungsofen.

baren Hälften zu verfertigen. Solche Öfen werden von der Firma Bachmann & Kleinert[1]) geliefert. Sie stellen sich im Preise bedeutend billiger als der obig erwähnte Ofen von Heraeus, da der verwendete Heizwiderstand aus Chromnickeldraht besteht. Die Längen der Heizdrähte sind so bemessen, daß die Widerstände ausgeschaltet werden können. Die Drahtwicklung kann bei eventuellem Durchbrennen leicht wieder ersetzt werden.

Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres.

Die Verbrennungsröhre (Fig. 16 und 17) besitzt eine Länge von 43 cm und einen äußeren Durchmesser von 10 mm. Sie besteht aus bestem Jenaer Verbrennungsglas und ist beiderseits offen. In neuester Zeit hat man an Stelle derselben mit sehr gutem Erfolg die Verwendung von Quarzröhren[2]) versucht. Die Quarzverbrennungsröhre

[1]) Örlikon bei Zürich; Verkaufsstelle der Öfen: Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich und München.

[2]) Chemisches Institut der Universität Zürich.

zeigt die größte Widerstandsfähigkeit und liefert ebenso genaue Analysenwerte. Bei deren Verwendung kann auch die Eisenschiene weggelassen werden, wodurch eine schnellere Abkühlung ermöglicht wird.

Der beidseitige Abschluß der Verbrennungsröhre geschieht mit dickwandigen Kautschukschlauchpfropfen. Dieselben müssen unbedingt dicht sein und dürfen nur schwer in das Rohr hineinpassen. Die Schwierigkeit der Beschaffung und die Möglichkeit des Anbrennens derselben ließ die Anbringung von Glasschliffen versuchen [1]). Dieselben müssen vor jeder Verbrennung sorgfältig mit reiner Vaseline eingefettet werden und liefern, wenn sie genau geschliffen sind, ausgezeichnete Resultate. Wichtig ist, daß die beiden eingeschliffenen Endstücke das Verbrennungsrohr umschließen. Ebenso hat sich die Verwendung eines Schliffs beim Natriumbicarbonatrohr an Stelle des Kautschukpfropfens gut be-

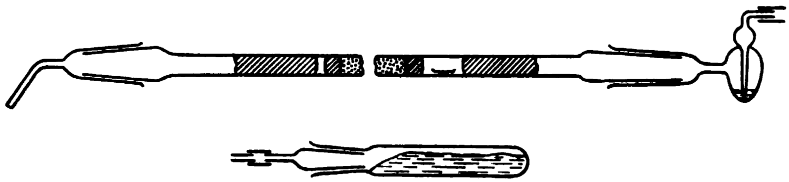


Fig. 16. Verbrennungsrohr und Natriumbicarbonatrohr.

währt. Die Schliffe bleiben, einmal ausprobiert, immer zuverlässig und können auch leicht wieder an ein neues Verbrennungsrohr angeschmolzen werden.

Die Füllung des Rohres besteht aus einer 6 cm langen, gut passenden, reduzierten Kupferspirale, einer darauffolgenden Schicht von grobem drahtförmigem Kupferoxyd, welches durch zwei kleine Kupferdrahtnetzröllchen zusammengehalten wird, dem Schiffchen und schließlich einer, wieder 6 cm langen, oxydierten Kupferspirale [2]).

Die Reduktion der Kupferspirale erfolgt wie bei der Makroanalyse mit Methylalkohol und hat nicht jedesmal zu geschehen, wenn man nach der Verbrennung die Röhre im Kohlendioxydstrom vollständig erkalten läßt.

Entwicklung des Kohlendioxyds.

Zur Herstellung luftfreien Kohlendioxyds wird nach dem Vorschlage von W. Brunner eine Mikrobicarbonatröhre von 8 cm Länge und 10—15 mm Durchmesser benützt.

Man erhält nach kurzem Erhitzen einen luftfreien Kohlendioxydstrom. Selbstverständlich hat man großes Gewicht auf analysenreines Bicarbonat zu legen.

[1]) Ber. 50, 1710; 1917.

[2]) Nach Pregl eignen sich mit Zink verunreinigte Kupferspiralen weniger gut für die Mikroanalyse.

Die Verwendung des Kippschen Apparates zur Kohlendioxyddarstellung ist insofern etwas umständlich, als die an den Innenwänden desselben und am Marmor haftende Luft erst nach einigen Tagen gestattet, einen luftfreien Kohlendioxydstrom zu erhalten. Trotzdem empfiehlt sich die Verwendung des Kippapparates in allen Fällen, in denen man eine Reihe Analysen nacheinander auszuführen hat. Aus diesem Grunde hat auch Gränacher bei seinem Doppelverbrennungssystem denselben verwendet.

An die Mikrobicarbonatröhre wird ein Mikrotropfenzähler angeschlossen, welcher mit einigen Tropfen Wasser versehen wird.

Verwendet man als Abschluß einen Kautschukpfropfen, so ist darauf zu achten, daß die Capillare des Tropfenzählers nicht über das Ende des Pfropfens vorsteht. Das hintere Ende des Bicarbonatröhrchens wird in eine Kupferdrahtnetzrolle gesteckt, welche mit etwas Asbest ausgekleidet ist. Erwärmt man an dieser Stelle mit der Stichflamme eines Bunsenbrenners, so erhält man einen regelmäßigen Strom luftfreies Kohlendioxyd. Zur Vermeidung des Springens des Glasröhrchens,

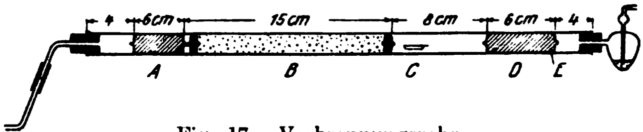


Fig. 17. Verbrennungsrohr.

infolge sich bildenden Wassers, gibt man diesem eine etwas schräge Lage. Natürlich hat man auch während der Verbrennung darauf zu achten, daß das Wasser im Waschfläschchen nicht zurücksteigt.

Das Mikroazotometer.

Das neue, von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich, gelieferte Azotometer umfaßt 1,9 ccm. Das Ablesen kann ohne Lupe geschehen und gestattet eine Schätzung bis zu 0,005 ccm. Vom abgelesenen Stickstoffvolumen muß nach Pregl 2% in Abzug gebracht werden, was auf die Benetzung der Röhre durch die Kalilauge einschließlich der Tension derselben zurückzuführen ist.

Die Verbindung des Azotometers mit der Verbrennungsröhre geschieht durch eine knieförmig gebogene Capillare.

Das Azotometer wird mit 50%iger Kalilauge gefüllt, die keine Spur von Schaumbildung aufweisen soll, da sonst das Ablesen unmöglich wird. Man verwendet daher entweder reine Kalilauge von Merck oder versetzt dieselbe noch vorsichtshalber mit einigen Kubikzentimetern heißer Bariumhydroxydlösung, um so vom vorhandenen Carbonat und Fett zu trennen. Das wasserklare Filtrat wird in mit Gummipfropfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Ausführung der Stickstoffbestimmung.

Das Abwägen der Substanz geschieht in einem Porzellanschiffchen, welches nach gutem Ausglühen zum Abkühlen auf einen blanken Kupferblock gestellt wird. Nach sorgfältigem Abpinseln überträgt man dasselbe mit Hilfe einer Pinzette auf die Wagschale. Nach der Wägung des Schiffchens bringt man die nötige Menge Substanz, also 5—15 mg in dasselbe und zwar am besten mit Hilfe eines kleinen Platinspatels. Vorteilhaft bedeckt man besonders bei schwer verbrennbaren Substanzen die Substanz nach erfolgtem Abwägen mit einer Schicht feinem Kupferoxyd. Man hat dann auch nicht zu befürchten, daß bei leichten Substanzen ein Wegblasen derselben erfolgt. Haben sich kleine Substanzteilchen an den Außenwänden des Schiffchens festgesetzt, so trage man ja Sorge, daß dieselben nicht abfallen, da dadurch große Fehler verursacht würden.

Die rasche Wägung ermöglicht sogar noch für hygroskopische Substanzen gute Genauigkeit. Bei stark hygroskopischen Körpern ist man

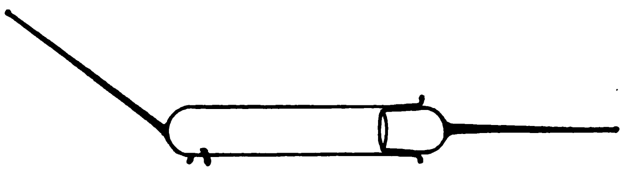


Fig. 18. Wägegläschen.

aber genötigt, die Substanz in einem kleinen Wägegläschen einzuschließen und mit diesem auf die Wage zu bringen (Fig. 18).

Man führt nun das Schiffchen mit Hilfe einer gut ausgeglühten Pinzette in das Verbrennungsrohr ein und darauffolgend die gut ausgeglühte Kupferspirale. Diese soll das Schiffchen nicht direkt berühren. Nun verbindet man die Verbrennungsröhre mit dem Mikroblasenzähler: geschieht dies mit Hilfe eines Schliffs, so ist derselbe durch Drehen fest anzuschließen. Bei Verwendung von Kautschukschlauchstücken schiebt man diese bis zur Hälfte in das Verbrennungsrohr und drückt die etwas befeuchtete Capillare kräftig nach. Auch hier hat man wieder darauf zu achten, daß die Capillare nicht vorsteht. Nach dem Einführen der reduzierten Spirale [1]) und der Verbindung des Verbrennungsrohres mit der Kohlendioxydentwicklungsapparatur, erhitzt man das äußerste Ende des Bicarbonatröhrchens mit kleiner Stichflamme. Der entwickelte Kohlendioxydstrom soll dabei so stark sein, daß die Verbrennungsröhre

[1]) Der Einwand, daß die reduzierte Spirale Fehler verursacht, indem sie die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zerlegt, ist durch die ungezählten richtigen Analysenwerte längst hinfällig geworden. Wie sollte man sich denn sonst die minimalen Bläschen am Schlusse der Verbrennung erklären? Ber. 51, 1322; 1918; 50, 1712; 1917; Helvetica chimica acta 2, 68; 1919.

in längstens 10 Minuten stickstoffrei ist. Verbindet man nun die Endcapillare durch ein dickwandiges Schlauchstück mit dem Azotometer und füllt dieses durch Heben der Birne, so erkennt man in der Tat, daß die Bläschen kaum mehr sichtbar sind. Man schließt jetzt das Azotometer an und stellt den ca. 15 cm langen Lochbrenner oder einen Reihenbrenner von 4 Bunsenflammen unter die Kupferoxydschicht und die reduzierte Spirale, so daß das Rohr in möglichst kurzer Zeit zur hellen Rotglut erhitzt wird. Die Stelle, wo die Substanz liegt, soll vollständig kalt bleiben. Gleichzeitig zündet man die der Substanz am weitesten entfernte Bunsenflamme eines kleineren Reihenbrenners an, welche sich unter der oxydierten Kupferspirale und der Substanz befindet.

Schon beim Beginn des Anheizens muß dafür gesorgt werden, daß die Kohlendioxydentwicklung nur noch schwach stattfindet; sie kann sogar ganz unterbleiben, doch muß dafür Sorge getragen werden, daß kein Zurücksteigen der Verbrennungsgase in den Tropfenzähler stattfindet. Man erhält die Verminderung des Kohlendioxydstromes, indem man die kleine Stichflamme ganz wenig vom Drahtnetz entfernt.

Befinden sich nach ca. 5 Minuten die reduzierte Kupferspirale und $^2/_3$ der Kupferoxydschicht in heller Rotglut, so kann ganz allmählich mit dem Erwärmen der Substanz begonnen werden. Am wesentlichsten ist, daß dies sehr langsam geschieht und daher entzündet man vorläufig keine weiteren Flammen [1]). Vor allem soll der Stickstoff nicht zu rasch in das Azotometer hinübergetrieben werden.

Erst nachdem die Substanz zur Hauptsache verbrannt ist, entzündet man weitere Flammen und erhitzt schließlich die ganze Röhre zur Rotglut. Jetzt wird der Kohlendioxydstrom wieder so stark entwickelt, daß das Rohr in drei Minuten stickstofffrei ist. Man hat dann in der Kleinheit der auftretenden Bläschen eine Kontrolle des richtigen Analysenganges.

Man löst nun die Schlauchverbindungen zwischen Mikroazotometer und dem winklig gebogenen Capillarrohr bei gehobener Birne und läßt das aufgefangene Gas 20 Minuten unter Druck stehen. Das Ablesen erfolgt wie bei der Makroanalyse; empfehlenswert ist die Ablesung des unteren Meniscus mit Hilfe einer Lupe. Das erhaltene Volumen ist um $2^0/_0$ zu vermindern.

Die Doppelverbrennung.

Die doppelte Stickstoffbestimmung.

Für die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung führte Gränacher [2]) ein Doppelverbrennungssystem ein, welches eine weitere

---

[1]) Über die Stromgeschwindigkeit der Verbrennung nähere Angaben zu machen ist nicht nötig. Wie bei der Makroanalyse ist auch hier das Wesentliche, langsam zu verbrennen.

[2]) Helvetica chimica acta 2, 77; 1919.

Gas- und Zeitersparnis bedeutet. Die geringe Dimension der Verbrennungsröhren erlaubt es zwei derselben nebeneinander auf den Verbrennungsofen zu placieren. Die Methode eignet sich besonders für die Technik, wo viele Analysen nacheinander auszuführen sind.

Jeder gebräuchliche Mikroverbrennungsofen läßt sich leicht für die Doppelverbrennung einrichten, indem man an den gegenüberstehenden Seitenrahmen je zwei Einkerbungen anbringt. Diese sind so auszufeilen, daß die eingebrachten Schienen sich an der inneren Kante nicht berühren, sondern die Heizgase genügend Platz zum Hindurchstreichen finden.

Zur Erzeugung des luftfreien Kohlendioxyds wird hier vorteilhaft ein Kippscher Apparat verwendet. Wenn derselbe nach längerer Behandlung keine Luft mehr einschließt, eignet er sich vorzüglich zur Ausführung einer großen Anzahl Analysen.

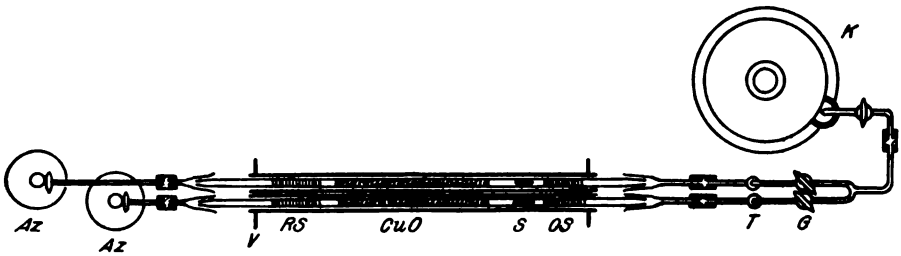


Fig. 19. Doppelverbrennungssystem.

Die beiden Verbrennungsröhren sind analog denen der einfachen Verbrennung beschickt. Jede ist durch ein dickwandiges Schlauchstück einerseits mit einem Tropfenzähler, andererseits mit einem Azotometer verbunden.

II. Die mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Nach J. V. Dubsky.

Diese Bestimmungen erfordern eine größere Übung als die Stickstoffanalysen. Vorteilhaft verwendet man keine kleineren Substanzmengen als 0,005 g. Das Verbrennungsrohr muß vor jeder Analyse sorgfältig im Luft- oder Sauerstoffstrom ausgeglüht werden.

Wie nachstehende Figur 20 zeigt, unterscheidet sich auch hier die verwendete Apparatur nicht stark von derjenigen der Makroanalyse. Die Vereinfachung gegenüber der Preglschen Methode besteht im Wegfall des Quecksilbergasometers, des sogenannten Sauerstoffreglers und der Mariotteschen Flasche. Durch einen Dreiweghahn werden der Verbrennungsröhre aus zwei Gasometern abwechselnd Luft oder Sauerstoff zugeführt; ein besonders konstruierter Trockenapparat sorgt für vollständige Trocknung. Als Absorptionsapparate schließen sich an

die Verbrennungsröhre das Chlorcalcium, das Natronkalk- und schließlich das Kontrollröhrchen an. Letzteres ist noch mit einem Tropfenzähler verbunden.

Das Blechgestell, welches wieder die Schiene mit der Verbrennungsröhre trägt, ist analog gebaut wie bei der Stickstoffbestimmung. Als kleine Abänderung trägt es an einem seitlichen Teile einen beweglichen, durch Leitung zu erwärmenden Drahtbügel. Dieser besitzt zwei Arme, welche bei der Verbrennung einerseits auf der Capillare des Chlorcalciumrohrs, andererseits auf derselben des Verbrennungsrohrs aufliegen, wodurch die Wasserkondensation unter dem Kautschukschlauchstück verhindert wird. Um das Anbrennen dieses Verbindungsschlauches zu vermeiden, wird das Rohr so auf die Schiene gelegt, daß nur die Hälfte der Silberspirale direkt erhitzt wird.

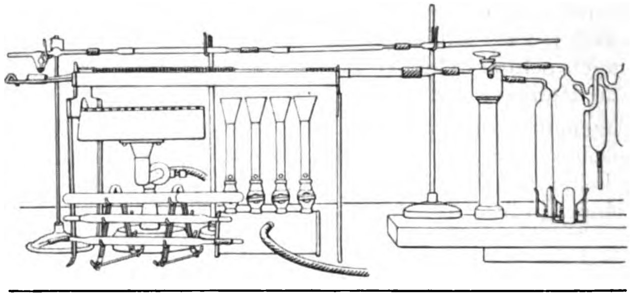


Fig. 20. Verbrennungsapparat nach Dubsky.

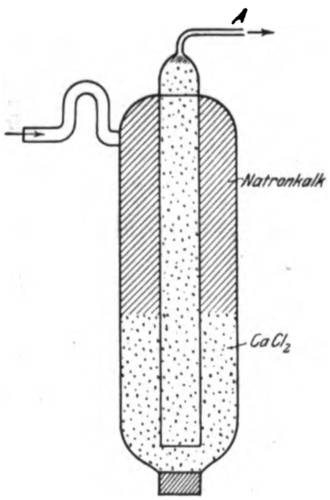


Fig. 21. Gastrocknungsapparat nach Pregl.

Zum Trocknen des Sauerstoffes und der Luft kann jeder einfache einwandfreie Trockenapparat verwendet werden. Die nebenstehend abgebildete Form (Fig. 21) nach Pregl hat sich sehr gut bewährt. Sie ermöglicht ein einfaches Einfüllen der Natronkalk- und Chlorcalcium-Schicht. Bei *A* schließt sich, Glas auf Glas, an die Capillare der Dreiweghahn an, während die andere Mündung des Trockenapparates mit dem Gasometer in Verbindung steht.

Der zum Füllen des Gasometers dienende Sauerstoff wird durch langsames Erhitzen von Kaliumchlorat mit Braunstein hergestellt. Das Gas soll nicht heiß, sondern erst nach dem Passieren von Kühl-

flaschen eingeleitet werden, da der heiße Gasstrom aus den Kautschukschläuchen Kohlenwasserstoffdämpfe mitreißen kann.

Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres.

Das aus Jenaer Hartglas bestehende Verbrennungsrohr (Fig. 22) besitzt eine Länge von 43 cm und einen äußeren Durchmesser von 10 mm. Das eine Ende wird zu einer 40 mm langen Spitze ausgezogen, das andere ist mit einem übergreifenden Glasschliff [1]) versehen, welcher ebenfalls in eine Spitze verjüngt ist. Der Schliff muß vollkommen einwandfrei sein, da hier die Benützung von Vaseline nicht erlaubt ist.

Die Füllung des Rohres besteht vorerst aus einer 5 cm langen Silberdrahtschicht. Da sich der Silberdraht als Spirale nicht gut in den Schnabel einführen läßt, schneidet man denselben in kleine Drahtstücke. An-



Fig. 22. Verbrennungsrohr.

schließend daran folgt eine 16 cm lange Schicht einer Mischung von Kupferoxyd mit Bleichromat, welche durch zwei Platinasbestbäuschchen zusammengehalten wird. Zum Schluß kann nochmals eine kurze Silberdrahtschicht eingefüllt werden, oder man gibt direkt das Schiffchen hinein. Vorteilhaft verwendet man hier ein kleines Platinschiffchen, welches zum Ausglühen an einen Platindraht aufgehängt werden kann. Die in der Makroanalyse benötigte, auf das Schiffchen folgende Kupferoxydspirale erwies sich hier als unnötig.

Die Absorptionsapparate.

Die heute zweckmäßig verwendeten röhrenförmigen Absorptionsapparate [2]) zeigen im Gegensatz zu den von Pregl vorgeschlagenen Absorptionsröhrchen vollkommene Gewichtskonstanz. Dies rührt davon her, daß der frühere capillare Abschluß durch vollkommen schließende Schliffe ersetzt wurde, und die Gewichtskonstanz daher nach tagelangem Stehen keine Änderung zeigt.

Die Röhrchen (Fig. 23) besitzen eine Länge von ca. 135 mm. Sie werden durch zwei, ganz schwach eingefettete, gut eingeschliffene Glaspfropfen abgeschlossen, welche die Verbindung mit den zwei, auf entgegengesetzten Seiten angebrachten Fortsätzen ermöglichen. Die Glaspfropfen müssen, um das Gewicht des Röhrchens nicht zu stark zu erhöhen, leicht gearbeitet sein. Die Form gestattet ein bequemes Auflegen auf die Wage, welche zu diesem Zwecke an der linken Wagschale Aufhängehäkchen besitzt. Infolge der entgegengesetzt angebrachten Fortführungsstücke

[1]) In obiger Abbildung ist an Stelle des Glasschliffs die früher verwendete Kautschukschlauchverbindung zu erkennen.

[2]) N. Schoorl, Chem. Weekblad 16, 483; 1919. Barendrecht, Chem. Weekblad 16, 510; 1919.

können diese Absorptionsapparate, ohne viel Platz zu beanspruchen, miteinander verbunden werden. Sie liegen dann alle parallel in der Ebene eines Rechtecks und finden bequem Platz auf einer kleinen Glasplatte, welche von einem Stativ getragen wird.

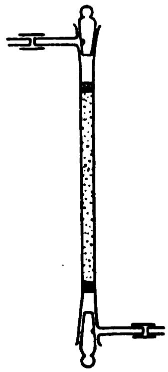


Fig. 23. Absorptionsapparat.

Die Füllung des ersten Röhrchens besteht aus Chlorcalcium von Hirsekorngröße und wird von zwei Wattebäuschchen zusammengehalten. Da aber im Chlorcalcium oft basische Chloride enthalten sind, die auch Kohlendioxyd absorbieren, so müssen diese zuerst im Kohlendioxydstrom abgesättigt werden; das Kohlendioxyd wird dann mittels Durchsaugen von trockener Luft wieder verdrängt. Man bereitet sich auf diese Art am besten einen Vorrat von Chlorcalcium und bewahrt diesen in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel auf. Das zweite Röhrchen wird mit Natronkalk von Hirsekorngröße gefüllt[1]). Das sich anschließende Kontrollröhrchen besitzt eine Füllung, welche zur Hälfte aus Chlorcalcium, zur Hälfte aus Natronkalk besteht. Es soll fast gewichtskonstant bleiben; eine größere Gewichtszunahme weist auf die Notwendigkeit des Neufüllens der beiden ersten Röhrchen hin.

Führt man einen blinden Versuch aus, so erkennt man, daß das Natronkalkröhrchen etwas an Gewicht verliert, das Kontrollröhrchen dagegen eine Gewichtszunahme zeigt. Dies rührt davon her, daß Spuren von Feuchtigkeit von den trockenen Gasen mitgenommen werden. Bei der Berechnung der Analysenwerte ist also dieser kleine Betrag des dritten Röhrchens auch in Betracht zu ziehen.

Ausführung der Analyse.

Vor Beginn jeder Analyse muß das Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom gut ausgeglüht werden. Inzwischen hat man Gelegenheit, die Wägungen vorzunehmen.

Die Substanz, also 5—15 mg, wird in einem Platinschiffchen abgewogen, welches nach gutem Ausglühen zum rascheren Abkühlen auf einen im Exsiccator befindlichen Kupferblock gestellt wird. Vor dem Abwägen wird das Schiffchen sorgfältigst abgepinselt. Die Substanz wird mit Hilfe eines kleinen Platinspatels eingefüllt. Ist dieselbe stark hygroskopisch, so bedient man sich eines kleinen Wägegläschens. Die Absorptionsröhrchen müssen vor dem Abwägen mit einem Gazelappen sorgfältig gereinigt werden. Man achte besonders auch darauf, daß sich nicht kleine Kautschukkrümchen in den Ansatzröhrchen vorfinden. Nach dem Abreiben dürfen die Röhrchen nicht sofort gewogen werden, da sich zuerst der durch das Reiben erzeugte Temperaturunterschied ausgleichen muß. Man bringt sie nach dem Abwägen auf ein

[1]) Das Kahlbaumsche bzw. Mercksche Präparat zeigt den richtigen Feuchtigkeitsgrad.

kleines Draht- oder Glasgestell, welches ein bequemes Herumtragen ermöglicht [1]).

Inzwischen hat man die Flammen des Verbrennungsofens abgedreht und das Verbrennungsrohr erkalten gelassen. Man verbindet nun das Chlorcalciumrohr durch ein 15 mm langes, sauberes Schlauchstück mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres, indem man gut darauf achtet, daß Glas auf Glas zu liegen kommt. Analog schließt man die beiden anderen Röhrchen an und schließlich den mit einigen Tropfen Schwefelsäure versehenen Tropfenzähler. Die verbindenden Schlauchstücke werden mit einem Wattebäuschchen ausgepinselt, das einige Tropfen Glycerin enthält, dann wird mit einem reinen Wattebäuschchen nochmals gereinigt. Der Luftstrom wird nun so reguliert, daß sich die Bläschen langsam folgen.

Jetzt öffnet man die Verbrennungsröhre und führt möglichst rasch das Schiffchen ein, welches man mit einem gut ausgeglühten Kupferdraht bis fast an die Füllung schiebt. Nun entzündet man den unter der Kupferoxydschicht stehenden Reihenbrenner und erhitzt den betreffenden Teil des Rohres in 5 Minuten zur Rotglut. Die Stelle des Schiffchens soll dabei vollständig kalt bleiben. Alsdann kann eine kleine Bunsenflamme, welche sich 2—3 cm rechts vom Schiffchen befindet, entzündet werden. Man wartet ruhig, bei fortwährendem langsamen Durchleiten von Luft, bis die Substanz verbrannt ist. Erst wenn dies geschehen ist, erhitzt man das ganze Rohr zur Rotglut und leitet bei schwer verbrennbaren Substanzen kurze Zeit einen langsamen Sauerstoffstrom durch. Nach 10 Minuten vertreibt man durch abermaliges Drehen des Dreiweghahns den Sauerstoff durch einen Luftstrom. Sobald dies geschehen ist, werden die Absorptionsapparate abgenommen, geschlossen und wieder wie vorher mit dem Lappen abgerieben [2]). Man stellt sie ins Wägezimmer und läßt sie dort 15 Minuten stehen. Um den Temperaturunterschied zwischen Verbrennungsraum und Wägezimmer auszugleichen, werden die Glashähne vor dem Abwägen ganz kurz geöffnet.

Während der Verbrennung ist darauf zu achten, daß der heiße Drahtbügel das Wasser aus der Capillare des Chlorcalciumrohres gut vertreibt; man erreicht dies leicht durch gelegentliches Seitwärtsverschieben desselben.

III. Mikroelementaranalyse schwefel- und halogenhaltiger, sowie nitrierter Verbindungen.

Analog wie bei der Makroanalyse [3]) sind auch hier Substanzen bekannt, die eine Modifikation der Verbrennungsmethode verlangen. Es

[1]) Man kann sich solche Gestelle leicht selbst herstellen oder man benützt käufliche Federhaltergestelle.

[2]) Wenn die Absorptionsröhrchen vor der Wägung sauber abgerieben waren, so wird durch dieses nochmalige Abreiben an der Gewichtskonstanz der Röhrchen nichts geändert, selbst bei mehrmaligem kurzen Öffnen und Schließen der Hähne.

[3]) Vgl. Hans Meyer, Analyse und Konstitution, III. Aufl., S. 156—187; 1916.

gehören hierher explosive Substanzen, besonders die Nitrokörper, ferner schwefel- und halogenhaltige Verbindungen. Wenn die zu verbrennende Substanz nicht zu reich an Stickstoff ist, wie z. B. Mono- und Dinitro-Verbindungen, so liefert auch hier die Mikroanalyse ohne weiteres richtige Werte, vorausgesetzt, daß man die Vorsicht beachtet, die Verbrennung langsam durchzuführen. Man ermöglicht dies dadurch, daß man nach Armström [1]) die Substanz mit fein ausgeglühtem Sand bzw. Bleichromat mischt und in langsamem Luftstrom verbrennt. Noch reichere stickstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. Pikrinsäure, oder ganz allgemein sehr wasserstoffarme Verbindungen liefern dagegen zu hohe Analysenwerte. Dies rührt davon her, daß die sich bildenden Stickoxyde nicht reduziert werden und in die Absorptionsapparate gelangen. Will man die Verwendung einer reduzierten Kupferspirale und die dadurch bedingte Ausführung der Verbrennung bei geschlossener Röhre umgehen, so kann man die Methode von F. G. Benedict verwenden, welche darin besteht, gleichzeitig in einem zweiten Schiffchen eine abgewogene Menge Benzoesäure zu verbrennen. Da dieses Schiffchen der Kupferoxydschicht benachbart ist, reduziert die zuerst verbrennende Benzoesäure das zunächst liegende Kupferoxyd zu blankem Kupfer, welches die sich entwickelnden nitrosen Dämpfe reduziert [2]).

Bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Verbindungen, welche beim Erhitzen schwerverbrennliche Kohle hinterlassen, bringt man vorteilhaft zuerst eine Schicht Kupferoxyd ins Schiffchen hinein, hierauf gibt man die Substanz zu und deckt wieder mit feinem Kupferoxyd zu. Als Unterlage bedient man sich dabei eines Glanzpapiers.

Schwefelhaltige Substanzen kann man nicht in der beschriebenen Weise mit Kupferoxyd verbrennen, weil das sich bildende Kupfersulfat in der Glühhitze schweflige Säure abgibt, welche im Natronkalkröhrchen absorbiert würde. Ähnlich verhalten sich stark halogenhaltige Substanzen. Es können sich leichtflüchtige Halogenkupferverbindungen bilden, die zum Teil beim Glühen ihr Halogen abgeben.

Sowohl schwefel- als halogenhaltige Verbindungen lassen sich dagegen analysieren, wenn man an Stelle der Kupferoxydschicht eine Bleichromatschicht verwendet. Es ist dann zu beachten, daß das Bleichromat nicht so stark erhitzt wird, wie das Kupferoxyd, da es sonst am Glase anschmilzt und sowohl Bleisulfat als Bleihalogenverbindungen nicht vollkommen glühbeständig sind.

Bereits Pregl hat in seinen ausgezeichneten Arbeiten darauf hingewiesen, daß Bleisuperoxyd [3]) ein sehr gutes Absorptionsmittel für Stickoxyde darstellt, das sich auch besonders gut bei der Verbrennung von schwefel- und halogenhaltigen Substanzen bewährt. Wichtig ist dabei allerdings, daß die Bleisuperoxydschicht stets bei der Temperatur von 170—180° gehalten wird. Zweckmäßig benützt man zu diesem

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **95**, 257; 1917.

[2]) Ber. **50**, 1711; 1917; Helvetica chimica acta **2**, 63; 1919 mit E. Dingemanse.

[3]) Dubsky, Ber. **50**, 1711; 1917.

Zweck eine eigens konstruierte hartgelötete Kupferhohlgranate. Diese gestattet infolge ihrer Anilinfüllung ein gleichmäßiges Erhitzen auf 180°. Gränacher [1]) hat in letzter Zeit diese Arbeitsweise eingehender beschrieben.

Die verwendete Hohlgranate (Fig. 24) ist aus 1 mm starkem Kupferblech hergestellt. Sie besteht aus einer durchgehenden Röhre von 12 mm lichter Weite und 12 cm Länge, auf die in der Entfernung von 1 cm vom einen Ende eine zweite 5 cm lange Trommel von 4,5 cm Durchmesser hart aufgelötet ist. Letztere besitzt einen Tubus von 15 mm lichter Weite; in diesem wird mittels eines Kittes aus Bleiglätte und Glycerin ein kleiner Rückflußkühler angebracht, dessen Kühlrohr höchstens 10 cm lang zu sein braucht. Man füllt die Granate mit reinem, trockenem Anilin [2]), so daß das innere Rohr eben noch von der Flüssigkeit umgeben ist. Der Heizkörper wird mit Hilfe eines kleinen Stativs und einer Klammer am Verbrennungsofen so festgehalten, daß das längere Ende des Kupferrohres in der Eisenschiene des Verbrennungsrohres ruht, die Trommel aber noch ca. 0,5 mm vom Ende der Schiene entfernt ist.

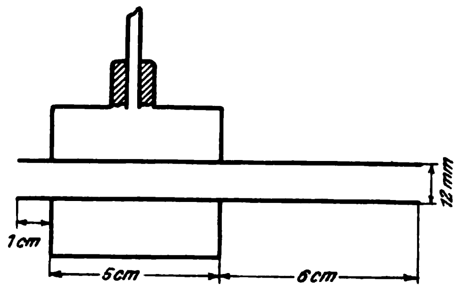


Fig. 24. Kupferhohlgranate.

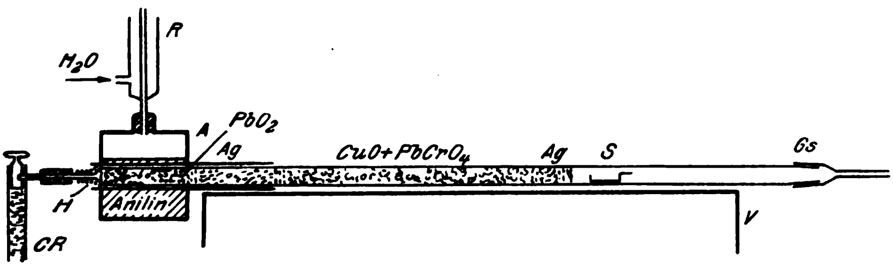


Fig. 25. Verbrennungsrohr.

Wie aus vorstehender Fig. 25 zu ersehen ist, wird in das Verbrennungsrohr zuerst eine 5 cm lange Schicht von reinstem gekörntem Bleisuperoxyd eingefüllt. Die Schicht ist beidseitig durch je einen kleinen Asbestpfropfen zusammengehalten; daran schließt sich eine 5 cm lange Silberdrahtschicht, abermals ein Asbestpfropfen und endlich eine 15 cm lange Schicht eines Gemisches von Bleichromat und Kupferoxyd. Die

---

[1]) Gränacher, Helvetica chimica acta 2, 77; 1919.

[2]) E. Diepolder benutzt als Füllung technisches o-Dichlorbenzol; empfehlenswert ist das Anbringen einer Verschraubung, welche mit einem Korkring gedichtet wird (Chem. Ztg. 43, 353; 1919).

kurze Silberschicht vor dem Schiffchen ist nicht unbedingt nötig, schützt aber die hintere Silberschicht, sowie das Bleioxyd vor zu raschem Erschöpfen. Damit das Wasser besser aus dem Schnabel des Verbrennungsrohres ausgetrieben wird, umgibt man diesen mit einer kleinen Hülse aus Kupferdrahtnetz.

Beim Beginn der Verbrennung erhitzt man den Heizkörper mit einem Bunsenbrenner, bis das Anilin ins Sieden gerät. Ein weiteres Erhitzen ist überflüssig, da die Wärmeleitung zur Aufrechterhaltung der Siedetemperatur genügt.

Über Mikroelementaranalyse nach Müller und Willenberg vgl. Journ. f. prakt. Chem. **99**, 34; 1919.

Die Doppelverbrennung.

Die doppelte Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

Auch hier bedingt die Doppelverbrennung einen bedeutenden Zeitgewinn. Die verwendeten Öfen unterscheiden sich von denen der einfachen Verbrennung nur durch die doppelten Auskerbungen, die zur Aufnahme der zweiten Schiene dienen. Als Rohrfüllung benützt man vorteilhaft die vorhin erwähnte Universalfüllung. Die Anilinhohlgranate besitzt in diesem Falle zwei durchgehende Kupferröhren und zeigt daher eine ovale Form. Die Anordnung der gesamten Apparatur ist genau wie bei der einfachen Verbrennung.

IV. Die Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl[1]).

Man bringt die in einem Wägegläschen abgewogene Substanzmenge von 3—6 mg in das Zersetzungskölbchen und fügt 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und eine Messerspitze Kaliumsulfat und Kupfersulfat zu. Das Kölbchen wird erhitzt, bis sich die Schwefelsäure geklärt hat, worauf man zwei Tropfen Alkohol zufügt und wieder bis zur Klärung erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser bringt man den Kolbeninhalt in das Destillationskölbchen.

Die Apparatur (Fig. 26) setzt sich zusammen aus dem Destillationskölbchen *K*, welches durch einen Schliff mit dem absteigenden Kühler verbunden ist. Dieser taucht in den Erlenmeyerkolben *E* ein, welcher mit 3—6 ccm $n/_{70}$-Salzsäure beschickt ist. Der Kolben *D* liefert den zur Destillation nötigen Dampf, welcher durch ein Glasrohr bis auf den Grund des Destillationskolbens geführt wird. Die ganze Apparatur ist vor Gebrauch gut auszuwaschen und auszudämpfen.

Zu der sich im Destillationskölbchen befindlichen Substanz wird nun ein Überschuß 30%iger Natronlauge gegeben und sofort die Verbindung mit dem schon erhitzten Dampfentwicklungsapparat hergestellt. Nach 10 Minuten Destillationsdauer ist das Ammoniak übergetrieben. Man destilliert noch weitere 5 Minuten bei tiefer gesenktem

[1]) Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse. Verlag Jul. Springer.

Kölbchen, spült das Kühlrohr ab und titriert nun den Überschuß der Säure zurück.

Zu diesem Zwecke benützt man $n/_{70}$-Lösungen und als Indicator Methylrot (vgl. S. 116 und 373). Die Büretten fassen 10 ccm und sind in

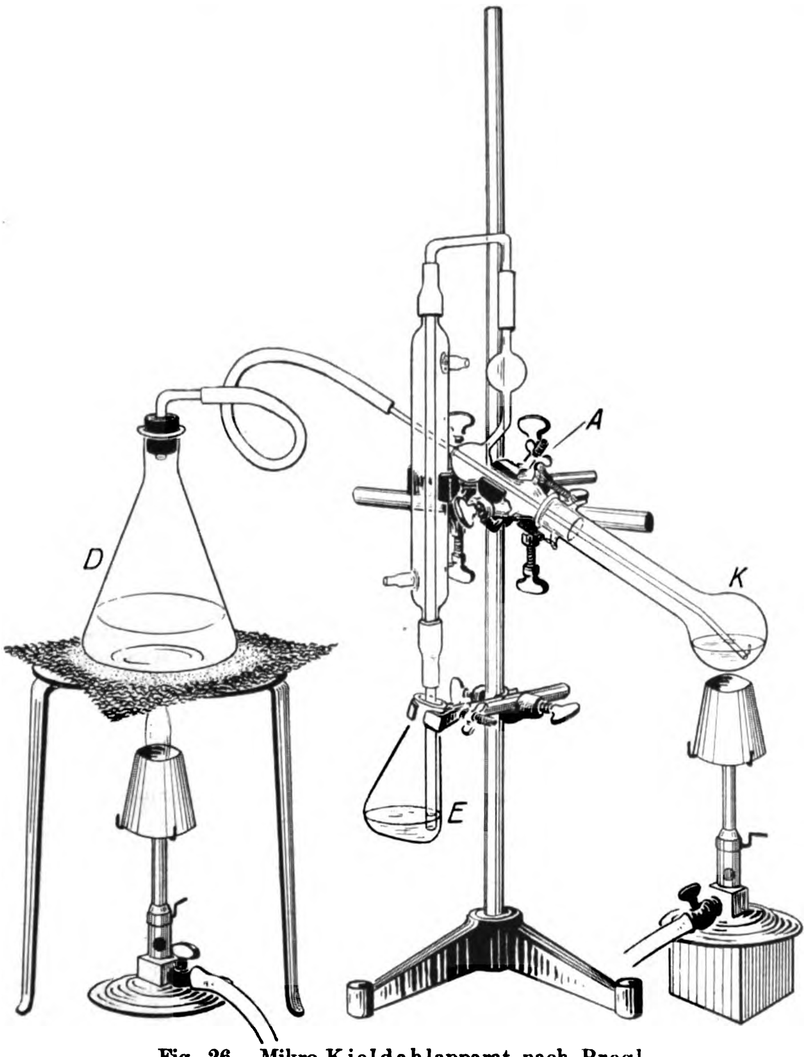


Fig. 26. Mikro-Kjeldahlapparat nach Pregl.

$^1/_{20}$ ccm eingeteilt. Durch Anbringen von 5—8 cm langen, $^1/_2$—1 mm starken Capillaren mit Hilfe von Schlauchstücken erreicht man, daß die Lösungen in kleinsten Tröpfchen austreten. 1 ccm der $n/_{70}$-Lösung entspricht 0,2 mg Stickstoff.

V. Die Mikrobestimmung des Schwefels und der Halogene.

A. Nach J. Donau [1]).

Diese Methode ist nichts anderes als die Übertragung der Carius-schen Makrobestimmung in die Mikrotechnik. Als größte Vorteile zeigt diese Bestimmung neben dem minimalen Substanzverbrauch von 1—4 mg den kleineren Zeitaufwand und die geringeren Kosten. Vorsichtshalber bringt man die Substanz erst nach dem Zuschmelzen der Einschmelzröhren mit der Salpetersäure in Berührung. Wie aus der untenstehenden Figur 27 ersichtlich ist, besitzen die Bombenröhrchen zu diesem Zwecke in geringem Abstande vom Boden noch eine mäßige Ausbauchung. Sie bestehen aus schwer schmelzbarem Einschmelzglas von 8 mm äußerem Durchmesser und besitzen eine Wandstärke von $^3/_4$—1 mm.

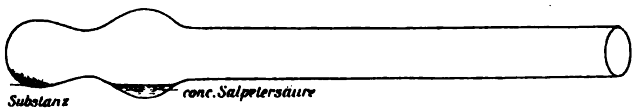
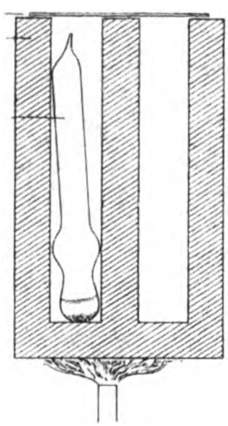


Fig. 27. Einschmelzrohr.

Zum Einführen der Substanz bedient man sich eines kleinen Platinschälchens mit angeschweißtem Stiel. Der Durchmesser desselben beträgt ca. 3 mm, die Höhe 1—2 mm. Man wägt die Substanz in diesem Schälchen mit Hilfe eines gewöhnlichen Platinschiffchens ab. Dann bringt man das kleine Löffelschälchen mit einer Schiebepinzette vorsichtig in das eingespannte Röhrchen. Am Ende desselben wird durch einfache Drehung die Substanz herausgeschüttet. Das Schälchen wird von neuem ins Wägeplatinschiffchen gelegt und zurückgewogen. Analog bringt man dann einen kleinen Überschuß von Silbernitrat bzw. Bariumchlorid zur eingewogenen Substanz. In die kugelförmige Ausbauchung gibt man mit Hilfe einer langen Hakenpipette zwei Tropfen Salpetersäure. Man achte darauf, daß man beim Herausziehen die Wandungen nicht berührt. Nun wird das Röhrchen in horizontaler Lage zugeschmolzen und man läßt die Salpetersäure zur Substanz fließen.


Fig. 28. Erhitzungsapparat.

Zum Erhitzen der Mikrobomben bedient man sich eines Kupferblockes von 10 cm Höhe (Fig 28). Dieser besitzt mehrere Längsbohrungen, welche so groß sind, daß die Bombenröhrchen bequem hineinpassen und nicht herausragen. Die Mündungen werden mit einer Asbestscheibe zugedeckt. Das Erhitzen des Blockes geschieht auf einem Dreifuß, und zwar so, daß

[1]) Monatsh. f. Chem. 33, 169; 1912.

man in $^3/_4$ Stunden 300° erreicht. Bei dieser Temperatur erhitzt man 1—3 Stunden, je nach der leichteren oder schwereren Zersetzbarkeit der Substanz.

Nach dem Abkühlen nimmt man das Röhrchen mit der vorhin erwähnten Pinzette heraus. Man befestigt es senkrecht in einem Stativ und bringt durch vorsichtiges Erhitzen mit der Flamme eines Bunsenbrenners die Spitze zum Aufblasen. Dann sprengt man das Röhrchen in der Mitte der Ausbauchung ab, was am besten mit Hilfe eines Diamanten und einer Stichflamme geschieht. An dem abgesprengten Teil wird ein kleiner Schnabel angebracht (Fig. 29). Der abgehobene Röhrenteil wird mehrmals gut ausgespült und die Flüssigkeit ins Schälchen gegeben.

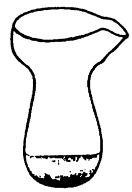


Fig. 29.

a) Bestimmung des Schwefels.

Der Inhalt des Schälchens wird mehrmals mit Salzsäure eingedampft. Den Rückstand nimmt man in 3—4 Tropfen salzsäurehaltigem Wasser auf und bringt ihn mit Hilfe eines dünnen Glasstabes auf ein Platinschwammfilterschälchen. Man bedient sich dabei vorteilhaft einer kleinen Spritzflasche. Der Niederschlag wird mit einigen Tropfen heißem Wasser ausgewaschen und nach kurzem Trocknen auf einem Platinblech schwach geglüht. Nach erfolgtem Abkühlen im Exsiccator wird gewogen.

b) Bestimmung der Halogene.

Man engt den Inhalt des Schälchens auf zwei Tropfen ein, gibt etwas destilliertes Wasser zu und bringt das Halogensilber auf ein Platinfilter. Das Auswaschen erfolgt mit einigen Tropfen salpetersäurehaltigem Wasser und zwei Tropfen reinem Wasser. Der Niederschlag wird bei 130° getrocknet und hierauf gewogen.

Eine analoge Bestimmung der Halogene und des Schwefels gestattet die Methode von „Pregl-de Crinis“[1]). Hier erfolgt das Abwägen der Substanz in 30 mm langen, 1,5 mm weiten, beiderseits offenen Capillaren mit Hilfe eines Aluminiumdrahtbänkchens.

Die Substanzcapillare wird in eine 200 mm lange, 10 mm weite Bombenröhre gebracht, welche etwas Silbernitrat bzw. Bariumchlorid und 1 ccm konzentrierte Salpetersäure enthält (Fig. 30). Es kann zur Verbrennung jeder beliebige Bombenofen verwendet werden. Auch die weitere Behandlung schließt sich ganz der Cariusschen Makrobestimmung an.

Bei diesen Bestimmungen ist immer sehr darauf zu achten, daß die Niederschläge nicht durch Glassplitter verunreinigt werden.

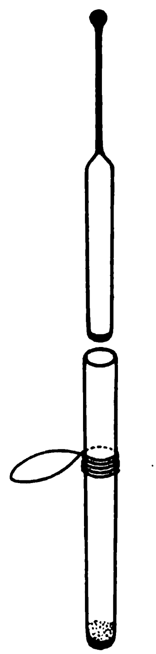


Fig. 30. Halogenbestimmungsapparat.

[1]) Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden von Abderhalden 5, 1350; 1912.

B. Nach **Pregl-Schwinger** [1]).

Dieses Verfahren gestattet die Ausführung obiger Bestimmungen in kurzer Zeit. Es beruht auf der vollständigen Verbrennung organischer Substanzen im Sauerstoffstrom, wobei als Kontaktsubstanz Platin verwendet wird. Das Auffangen der Verbrennungsprodukte geschieht im Verbrennungsrohr selbst mit Hilfe geeigneter Absorptionsflüssigkeiten. Das aus Jenaer Verbrennungsglas bestehende Verbrennungsrohr besitzt eine Länge von 50 cm. Eine Verengung des Glases bewirkt eine Trennung der eigentlichen Verbrennungsröhre vom 20 cm langen Absorptionsrohr. Letzteres ist mit nicht porösen, glasierten Porzellanperlen gefüllt und am Ende zu einer Spitze ausgezogen. Im eigentlichen Verbrennungsrohr befinden sich zwei Platinsterne von 50 mm Länge. Wie aus der Figur 31 zu ersehen ist, wird das Platinschiffchen nicht zu nahe an die Kontaktsubstanz herangeschoben.

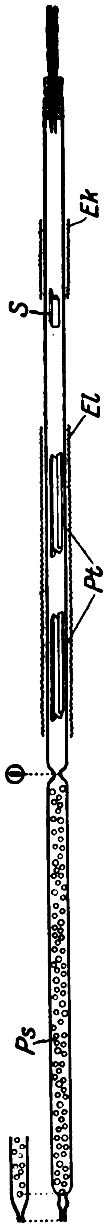


Fig. 31. Halogenbestimmungsrohr.

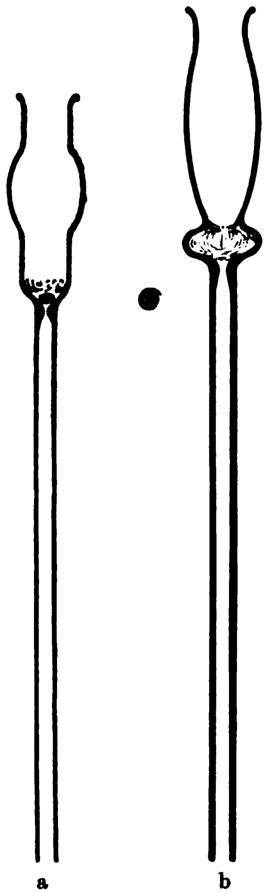


Fig. 32. Filterröhrchen.

Zur Ausführung der Bestimmung muß das Perlenrohr sorgfältig mit Schwefelsäure, Chromsäure, Wasser und Alkohol gereinigt werden; zum Trocknen wird staubfreie Luft durchgesaugt. Die Absorptionsflüssigkeit wird in der Menge von ca. 2 ccm in den mit Perlen gefüllten Rohrteil gesogen. Durch Neigen des Rohres sucht man alle Perlen zu benetzen. Der Überschuß an Flüssigkeit wird durch Ausblasen entfernt. Nach dem Einschieben der Platinrolle und der Substanz erhitzt man vorerst die Kontaktsubstanz mit Hilfe zweier Reihenbrenner.

Die Verbrennung findet im Sauerstoffstrom statt und ist in 10 bis 15 Minuten beendigt. Nach dem Erkalten-

---

[1]) Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse. Verl. Jul. Springer. 1917, 105—133; vgl. auch E. Diepolder und G. Scheibe, Chem. Ztg. 43, 353; 1919.

lassen klemmt man das Rohr schräg in eine Stativklammer und spült die Absorptionsflüssigkeit mit Wasser in eine Platinschale. Man verfährt dabei so, daß man das Rohr mehrere Male bis über die Einkerbung mit Wasser füllt.

a) Ausführung der Halogenbestimmung.

Hier benützt man als Absorptionsflüssigkeit eine Mischung von 2 ccm konzentrierter Sodalösung und 3—4 Tropfen Sulfitlösung. Um die Reduktion der sich stets bildenden Halogensauerstoffverbindungen zu bewirken, gibt man vor dem Ausspülen der Absorptionsflüssigkeit 3—4 Tropfen Bisulfitlösung in das Perlenrohr. Die Ausspülflüssigkeit,

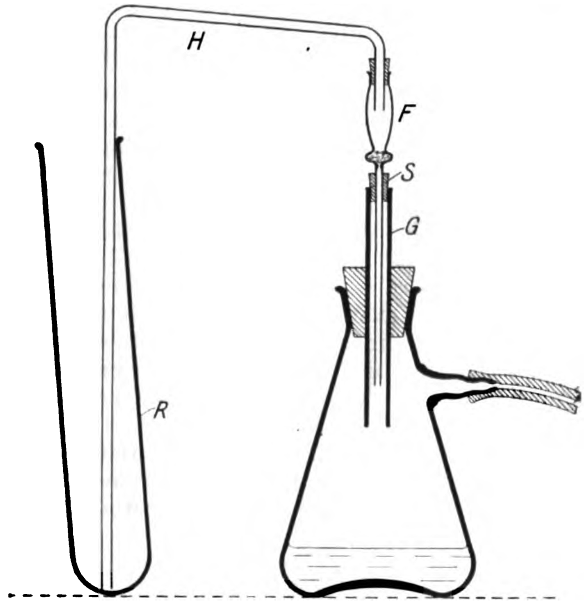


Fig. 33. Filtrationseinrichtung.

welche 30—40 ccm beträgt, wird mit 2 Tropfen reinem Perhydrol versetzt, um das überschüssige Sulfit zu oxydieren. Dies geschieht durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen gibt man ein Gemisch von 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und 1 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) zu und erhitzt von neuem auf dem Wasserbad, bis sich der Niederschlag geballt hat. Dieser wird mit Hilfe eines Hebers in ein gewogenes Filterröhrchen abgesaugt. Die Länge desselben beträgt ca. 22 cm. In die ausgebauchte Stelle wird ein Bäuschchen Goochtiegelasbest gebracht, auf welchen eine dünne Schicht von fein zerteiltem, aufgeschwemmtem Asbest zu liegen kommt. Das Auswaschen geschieht der Reihe nach mit Wasser, heißer Chromsäure-Schwefelsäure, mit Wasser, mit Lauge, konzentrierter Salpetersäure

und schließlich mit Wasser und Alkohol. Man trocknet bei 120—125° bei gleichzeitigem Durchsaugen trockener, staubfreier Luft. Nach 30 Minuten kann gewogen werden. Fig. 33 zeigt, wie das Halogensilber in das Filterröhrchen gesaugt wird. Natürlich muß auch das Heberrohr vor Benützung gut gereinigt werden. Das Halogensilber wird mit salpetersäurehaltigem Wasser und Alkohol gewaschen.

Die Jodbestimmung wird analog durchgeführt, nur verwendet man eine etwas größere Substanzmenge von 5—10 mg und gibt 5—6 Tropfen Sulfitlösung in das Rohr. Die Flüssigkeit wird nach dem ersten Ausspülen nochmals ins Rohr zurückgesaugt. Zur Oxydation des Sulfits verwendet man 5 Tropfen Perhydrol (Merck) und nimmt die Fällung des Jodsilbers erst nach 15 Minuten langem Stehen vor.

b) Ausführung der Schwefelbestimmung.

Man benetzt das Perlenrohr mit einer Absorptionsflüssigkeit, welche aus einer Mischung von Perhydrol mit der vierfachen Menge Wasser besteht. Die Verbrennung wird analog durchgeführt. Die Ausfällung erfolgt mit einer Mischung von 1 ccm 10%iger Bariumchloridlösung und 5—10 Tropfen verdünnter Salzsäure.

Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf 4 ccm und erfolgtem Abkühlen filtriert man durch einen Mikro-Neubauertiegel von Heraeus. Der Tiegel soll vorher auf seine Verwendbarkeit zu Bariumsulfatfiltrationen geprüft werden. Das Absaugen erfolgt analog wie bei einem Goochtiegel. Nach erfolgtem Filtrieren glüht man den Niederschlag, indem man den Tiegel auf ein Platinblech stellt. Dann wäscht man nochmals aus, glüht abermals und wägt.

Wenn in der zu verbrennenden Substanz weder Stickstoff noch Halogen enthalten sind, so kann die bei der Verbrennung entstehende Schwefelsäure direkt mit $n/_{70}$-Lauge und Methylrot als Indicator titriert werden.

VI. Die Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Nach **Zeisel** [1]).

Die Apparatur (Fig. 34) setzt sich aus drei Teilen zusammen, dem Siedekölbchen *SK*, dem Waschfläschchen *W* und der Vorlage *B*. Das Siedekölbchen besitzt einerseits das Gaszuleitungsrohr *A*, welches mit Hilfe eines passenden Glasstabes verengt werden kann, andererseits das Fortführungsrohr *SR*, welches mit der Waschflasche in Verbindung steht. Die Vorlage *B* enthält eine Silberlösung, welche man durch Lösen von 20 g Silbernitrat in 500 g 95%igem Alkohol und längerem Erhitzen am Rückflußkühler erhält. Das Waschfläschchen ist mit einer Phosphorsuspension gefüllt.

[1]) Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse, S. 140.

Das Abwägen von 3—4 mg Substanz findet in kleinen Tübchen aus Stanniol statt. Man bereitet sich diese selbst, indem man ein Blättchen Stanniol über einem Glasstab zusammendrückt. Dann bringt man das Tübchen mit der Einwage in das Kölbchen des Methoxylapparates,

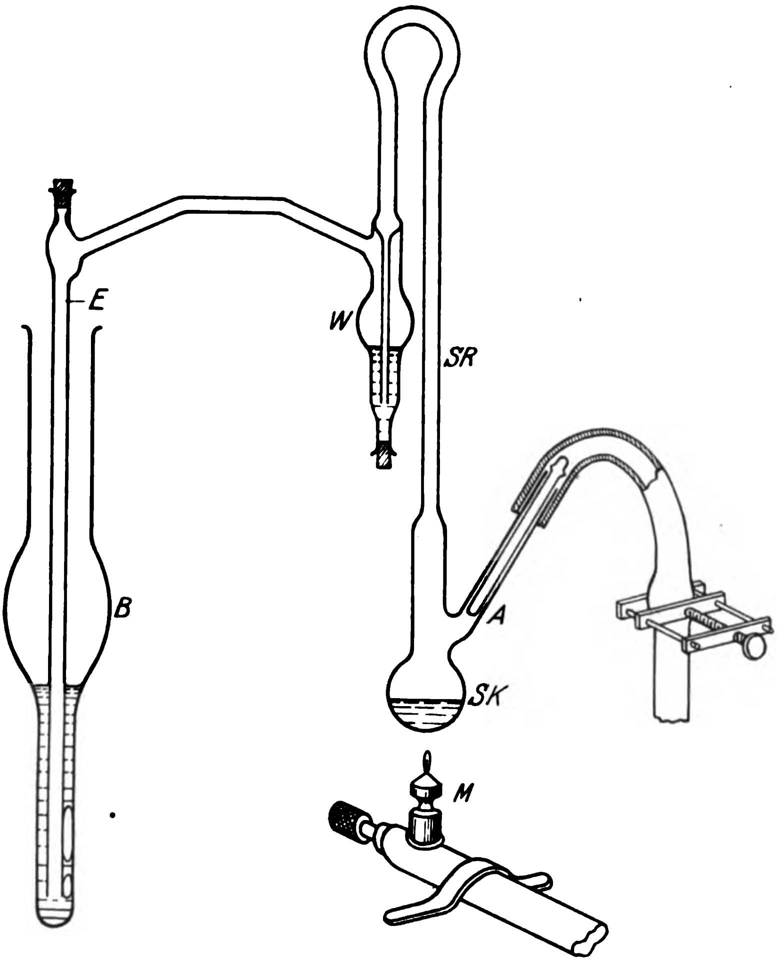


Fig. 34. Methoxyl- und Äthoxylgruppenbestimmungsapparat.

welcher vorher mit 2 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7), einigen Krystallen Phenol (das vorher auf Reinheit geprüft sein muß) und 4 Tropfen Essigsäureanhydrid versehen wird. Man schiebt sofort den Glasstab in das Ansatzröhrchen, verbindet den Schlauch mit dem Kohlendioxydapparat und leitet einen schwachen Kohlendioxydstrom durch die Apparatur. Nach schwachem Erhitzen ist der Versuch in 20—25 Minuten beendigt, und man kann den entstandenen

Niederschlag wie bei der früher angegebenen Halogenbestimmung aufarbeiten.

Verwendet man an Stelle von Silbernitrat als Absorptionsmittel Pyridin, so erhält man nach Kirpal und Bühn (Monatsh. f. Chem. 36, 853; 1915) eine Methode, welche gestattet zu entscheiden, ob eine Verbindung neben Methoxyl- auch Äthoxylgruppen enthält. Pyridin zeigt nämlich nur für Methyljodid gutes Absorptionsvermögen, während Äthyljodid bei Zimmertemperatur nur teilweise absorbiert wird. Vergleicht man daher den erhaltenen Wert mit demjenigen, den man durch das gewichtsanalytische Verfahren gefunden hat [1]), so erkennt man leicht, ob neben Methoxyl- auch Äthoxylgruppen vorhanden sind. Man bedient sich dabei der obigen Apparatur unter Vorschaltung zweier Vorlagen für Pyridin. Das Jod wird durch Titration mit $n/_{100}$-Silbernitratlösung bestimmt. Als Indicator dient ein Tropfen $5^0/_0$iger Kaliumchromatlösung.

VII. Quantitative Bestimmung der an Stickstoff gebundenen Methyl- und Äthylgruppen.

Nach F. Pregl [2]).

Die Apparatur, deren man sich für diese Bestimmung bedient, ist der eben erwähnten analog gebaut, mit dem Unterschied, daß zwischen dem Siedekölbchen und dem Waschfläschchen noch eine kleine Vorlage V angeschmolzen ist.

Die Einwage der Substanz findet wieder in der Menge von 3—5 mg im Stannioltübchen statt. Das Siedekölbchen enthält Jodwasserstoffsäure, Essigsäureanhydrid und Ammoniumjodid. Es steht in einem Vaselinebad, welches langsam erhitzt wird unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd.

Falls sich die Silberlösung schon nach einigen Minuten trübt, enthält die Verbindung noch Methoxylgruppen. Um diese zu bestimmen, erhält man die Mischung im Siedekölbchen 25 Minuten im Sieden, ohne sie überdestillieren zu lassen.

Dann wechselt man die Vorlage mit Silbernitrat und steigert die Temperatur allmählich. Bei 220° ist alle Jodwasserstoffsäure überdestilliert und zwischen 230—280° erfolgt die Ausscheidung der Jodsilberdoppelverbindung in der Silbernitratlösung. Die Dauer der Temperatursteigerung seit dem Abdestillieren der Jodwasserstoffsäure soll 45 Minuten betragen. Man läßt im Kohlendioxydstrom auf 150° abkühlen und behandelt den Niederschlag wie bei der Methoxylbestimmung.

Die Operation muß meist wiederholt werden, da die Abspaltung der Methylgruppen nicht vollständig ist. Zu diesem Zweck bringt

[1]) Für das gewichtsanalytische Verfahren füllt man die Waschvorrichtung mit schwach angesäuerter $5^0/_0$iger Cadmiumsulfatlösung statt mit Phosphorsuspension. Dieses Verfahren ergibt den vollen Wert der Alkylgruppen.

[2]) Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse.

man die in der Vorlage V befindliche Jodwasserstoffsäure vorsichtig ins Siedekölbchen zurück, legt frische Silberlösung vor und erhitzt von neuem. Beträgt dabei die abgeschiedene Jodsilbermenge mehr

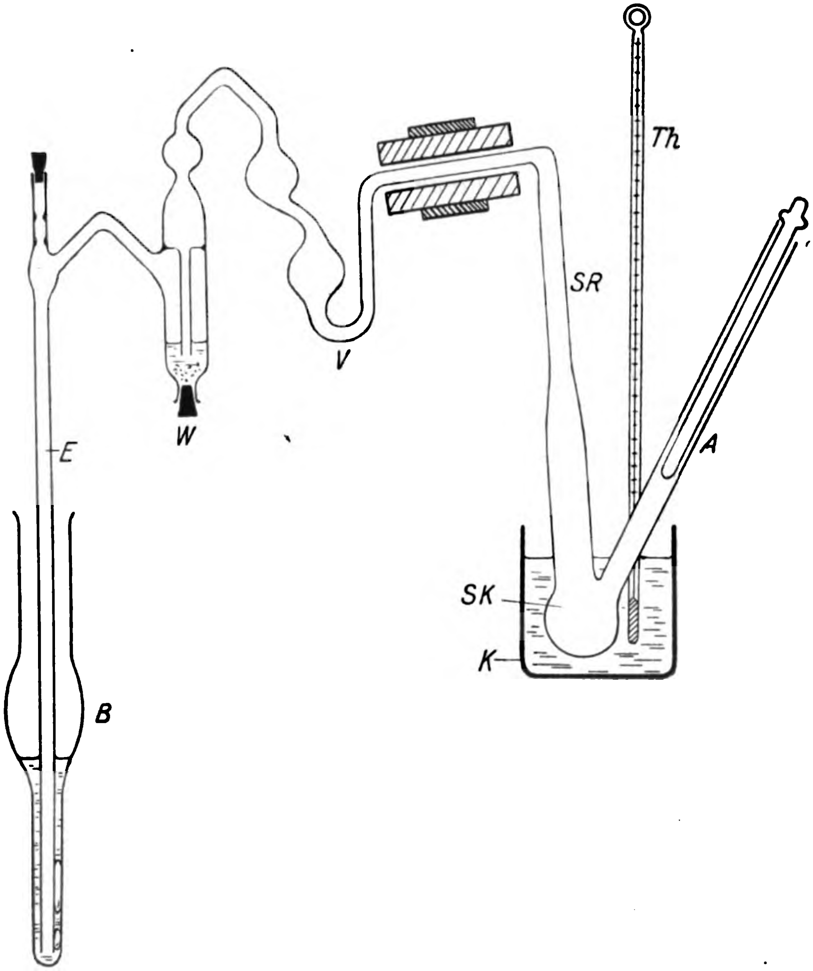


Fig. 35. Methyl- und Äthylgruppenbestimmungsapparat.

als 0,5 % (ausgedrückt in Prozent Methyl), so ist eine dritte Destillation nötig.

Eine Modifikation dieser Methode rührt her von Edlbacher (Zeitschr. f. physiol. Chem. 101, 278; 1918; Zentralbl. f. Chem. 1918, II, 403). Er benützt ein Quarzgefäß, welches im Sandbad erhitzt wird und durch einen Schliff mit dem folgenden Teil der Apparatur verbunden ist. Diese enthält zwei Waschvorrichtungen mit 5%iger Cadmiumsulfatlösung,

um den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, der in der verwendeten Jodwasserstoffsäure reichlich vorhanden ist. Versetzt man Jodwasserstoffsäure mit einem Katalysator, z. B. einigen Tropfen Goldchloridlösung, so findet eine glatte Entmethylierung schon durch einmaliges Abdestillieren der Jodwasserstoffsäure bei 300—360° in 30 Minuten statt. Man verwendet zu diesem Zweck Jodwasserstoffsäure vom Volumgewicht 1,7, welche man mit 2 Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten Goldchloridlösung versetzt.

VIII. Mikroanalytische Phosphorbestimmung[1]).

Die Verbrennung wird in einem Verbrennungsrohr von 15 cm Länge und 10 mm Durchmesser ausgeführt, welches am einen Ende zu einer weiten Capillare ausgezogen und rechtwinklig aufwärts gebogen ist. Zur Einwage verwendet man ein Platinschiffchen und mischt in demselben 2—5 mg Substanz mit einer Soda-Salpetermischung. Nach erfolgtem Einführen des Schiffchens beginnt man vorsichtig im Sauerstoffstrom zu erhitzen. Das Oxydationsgemisch soll ganz allmählich zum Schmelzen gebracht werden, worauf man das Rohr erkalten läßt.

Das Schiffchen wird hierauf mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht [2]) und die Lösung filtriert. Zum Filtrat fügt man 2 ccm schwefelsäurehaltige Salpetersäure [3]), ergänzt mit Wasser auf 15 ccm und erhitzt auf dem Wasserbade. Zur Fällung gibt man zur heißen Lösung 15 ccm Sulfat-Molybdänreagens [4]), läßt 3 Minuten stehen, schwenkt kurze Zeit kräftig um und läßt vor dem Absaugen nochmals eine Stunde stehen.

Zum Absaugen verwendet man die früher besprochenen Halogenfilterröhrchen. Diese reinigt man der Reihe nach mit Ammoniak, Wasser, verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aceton. Nach $^1/_2$ stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator wägt man und bringt den Niederschlag aufs Filter. Man verfährt dabei so, daß man zuerst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit absaugt, den Rückstand mit $2^0/_0$iger Ammonnitratlösung auswäscht und erst dann aufs Filter gibt. Nach zweimaligem Waschen mit Aceton trocknet man das Filterröhrchen eine halbe Stunde im Vakuumexsiccator und wägt. Die in der Substanz enthaltene Phosphormenge ermittelt man durch Multiplikation der gefundenen Gewichtsmenge mit dem empirischen Faktor 0,01452 (log = 0,16197 — 2).

---

[1]) Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse, S. 133.

[2]) Eventuell wird auch das Rohr ausgespült.

[3]) 30 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 1000 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,19—1,21).

[4]) Man löst 50 g Ammonsulfat in 500 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,36) und gibt zu dieser Lösung eine abgekühlte Lösung von 150 g Ammonmolybdat in 400 ccm siedend heißem Wasser. Das Gemisch wird auf einen Liter aufgefüllt und nach zweitägigem Stehen filtriert.

IX. Mikroanalytische Arsenbestimmung[1]).

Diese Bestimmung wird in einem zugeschmolzenen Bombenrohr von 200 mm Länge und 10 mm Durchmesser ausgeführt. Man bringt in dasselbe zuerst die in einer offenen Capillare abgewogene Substanzmenge von 5—10 mg, gibt dann 1 ccm konzentrierte Salpetersäure zu und erhitzt nach dem Zuschmelzen einige Stunden auf 250—300°. Dann wird die Röhre vorsichtig geöffnet und der Inhalt zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in 4 ccm Ammoniak und fällt dann das Arsen in der Hitze mit 1 ccm Magnesiamixtur[2]).

Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen durch einen Mikro-Neubauertiegel filtriert, mit Ammoniak und Alkohol gewaschen und schwach geglüht. Nach abermaligem Auswaschen mit schwach ammoniakalischem Wasser und folgendem Glühen kann abgewogen werden.

X. Aschenbestimmung[3]).

Man verascht die Substanz in einem kleinen bedeckten Platintiegel unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure. Man erhitzt so lange mit einem kleinen Brenner von oben her, bis alle Schwefelsäure verdampft ist. Dann glüht man den Rückstand weiß und wägt.

C. Die Mikrosublimation.

Die Mikrosublimation ist keine quantitative Methode; sie leistet aber zur Erkennung gewisser Substanzen ausgezeichnete Dienste und bietet besonders für die gerichtlich-chemischen Analysen zur Ausmittlung gewisser Gifte große Vorteile. Die Arbeitsweise ermöglicht den Nachweis minimalster Mengen von Stoffen.

In der anorganischen Chemie dient die Mikrosublimation zur Trennung von Gemischen und zur Isolierung und Identifizierung einzelner Stoffe. H. Behrens[4]), der Bahnbrecher auf dem Gebiete der mikrochemischen Analyse, bedient sich als Träger der Proben plattgeschlagener Eisen- oder Nickeldrähte. Auf diese werden 1—2 mg der zu prüfenden Substanz gebracht. Der Draht wird ca. 5 mm hinter der Probe mit kleinem Flämmchen erhitzt und das Sublimat auf einem in 2 mm Entfernung darüber gehaltenen Objektträger aufgefangen. Der Erfolg hängt im wesentlichen davon ab, daß die Probe die genügende Hitze erhält, während das Glas verhältnismäßig kalt bleiben soll.

---

[1]) Lieb, Die organische Mikroanalyse nach F. Pregl, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden von Abderhalden 9, 727; 1919.

[2]) 5,5 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 10,5 g Ammonchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst.

[3]) F. Pregl, Quantitative Mikroanalyse, S. 140.

[4]) Anleitung zur mikrochemischen Analyse bei Voß, Hamburg-Leipzig 1895 bis 1900.

Um im geschlossenen Raume eine Sublimation auszuführen, wird die Substanz auf ein Glimmerplättchen gelegt, das sich auf einem Drahtring befindet; auf das Plättchen kommt ein gepreßter Asbestring zu liegen von ca. 1 mm Dicke und auf diesen der Objektträger. Es gelingt mit diesem einfachen Apparat auch schwerflüchtige Stoffe zu sublimieren. Die erhaltenen Beschläge sind durch die Sublimationspunkte charakteristisch und können durch chemische Reaktionen weiter identifiziert werden.

Viel wichtiger ist dagegen die Mikrosublimation auf dem Gebiete der organischen Chemie geworden. Eder [1]) unternahm das eingehende Studium der Alkaloide und arbeitete eine wertvolle Arbeitsmethode zur Charakterisierung dieser überaus schwer unterscheidbaren Verbindungen aus. — Indem er im luftverdünnten Raume sublimierte, gelang ihm die Verdampfung der meist leicht zersetzlichen Verbindungen bei tieferen Temperaturen, wobei einer Zersetzung Einhalt geboten war. Die bis dahin gebräuchliche brutale Arbeitsmethode des Erhitzens über freier Flamme wurde insofern abgeändert, als nun zu diesem Zwecke ein Schwefelsäurebad in Verwendung kam. Damit war zum erstenmal die Möglichkeit genau kontrollierbarer Bedingungen von Temperatur, Druck und Dauer der Sublimation gegeben.

Der verwendete Apparat besteht aus einem kleinen Rohr aus Jenaerglas von 2 cm Weite, das am einen Ende durch ein Näpfchen abgeschlossen ist, welches zur Aufnahme der zu sublimierenden Substanz dient. Über das Näpfchen kommt ein rundes Deckgläschen von 18 mm Durchmesser zu liegen, welches zum Auffangen des Sublimates dient. Das obere Ende des Glasrohres ist durch einen Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Rohr geht, welches mit einem Manometer und der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Bei der Ausführung der Sublimation wird das Näpfchen bis zur halben Höhe [2]) in ein Schwefelsäurebad eingetaucht und unmittelbar neben dem Näpfchen zur Ablesung der Temperatur ein Thermometer befestigt. Die zu untersuchende Substanz wird fein zerrieben, in einer Menge von weniger als 0,5 mg in das Näpfchen gegeben und dort an den Wänden angerieben. Die Pumpe bleibt während der Dauer des Sublimationsversuches in Funktion; sie erlaubt den Sublimationsapparat bis auf 10 mm Druck zu evakuieren. Die Erwärmung des Schwefelsäurebades wird mit einer kleinen Bunsenflamme vorgenommen.

Die Dauer des Erhitzens beträgt im Mittel zur Erhöhung der Temperatur der Säure:

25°	auf	100° = 8	Minuten
25°	„	160° = 12	„
25°	„	200° = 20	„

Während des Versuches wird das Deckgläschen mit Hilfe einer Lupe beobachtet. An demselben kühlen sich die aufsteigenden Dämpfe ab

[1]) R. Eder, Promotionsarbeit. Zürich 1912; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **1913**, Nos. 16/18; Vierteljahrsschr. d. Naturf.-Gesellsch. in Zürich, Jahrg. 57, 1912.

[2]) Bei schwer sublimierenden Substanzen bis zur ganzen Höhe.

und schlagen sich als Sublimat nieder. Die Sublimationstemperaturen geben gewisse Anhaltspunkte für die Identifizierung des sublimierenden Körpers.

Die erhaltenen Sublimate werden nach folgenden drei Methoden identifiziert:

1. Betrachtung der Sublimate unter dem Mikroskop.
2. Krystallographische Untersuchungen.
3. Mikrochemische Reaktionen.

Der Analysenbefund darf aber nicht nur auf dieses Aussehen der Sublimate gegründet sein, sondern er muß durch die darauffolgenden mikrochemischen Reaktionen unterstützt werden. Hierfür eignen sich die Behrensschen Reaktionen vorzüglich; Farbreaktionen lassen sich direkt auf den Mikrosublimaten ausführen.

Wie groß die Empfindlichkeit dieser äußerst einfachen Arbeitsmethode ist, ergibt sich aus der Möglichkeit $^1/_{100}$ mg Strychnin oder Morphin sicher nachzuweisen.

Elektroanalyse[1]).

Von

Prof. Dr.-Ing. **Wilhelm Moldenhauer**, Darmstadt.

Allgemeines.

Mit Hilfe des elektrischen Stromes läßt sich, unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, eine ganze Reihe von Schwermetallen quantitativ und in gut wägbarer Form zur Abscheidung bringen. Man führt eine derartige elektroanalytische Metallbestimmung in der Weise aus, daß man eine gewogene Metallkathode in die betreffende Metallsalzlösung eintaucht, das Metall auf ihr niederschlägt und Kathode samt Niederschlag zur Wägung bringt.

Auch Trennungen zweier oder mehrerer Metalle lassen sich in vielen Fällen auf elektroanalytischem Wege durchführen. Liegt z. B. eine Lösung zweier Metalle vor, von denen das eine nur in neutraler oder alkalischer Lösung, das andere aber auch in saurer Lösung abscheidbar ist, so läßt sich die Trennung im sauren Elektrolyten meist ohne weiteres durchführen. Auf diese Weise sind die edleren Metalle, wie Silber, Kupfer usw. von den weniger edlen, wie Eisen, Zink, Nickel usw. durch Elektrolyse zu scheiden. Die letzteren werden dann nach Entfernen des edleren Metalles und Neutralisieren der sauren Lösung abgeschieden.

Aber auch im gleichen, d. h. sauren oder alkalischen Elektrolyten lassen sich Trennungen vornehmen. Da nämlich zur Abscheidung irgend eines Metalles eine ganz bestimmte Spannung, die Zersetzungsspannung, notwendig ist, so kann man durch Wahl der Spannung das Mitausfallen des unedleren, eine höhere Spannung erfordernden Metalles mit dem edleren, leichter abscheidbaren Metalle verhindern. So sind z. B. Kupfer und Silber zwar beide aus saurer Lösung abscheidbar, die Zersetzungsspannung des ersteren liegt aber beträchtlich höher als die des Silbers. Legt man daher an eine beide Metalle enthaltende

---

[1]) Literatur: B. Neumann, Theorie u. Praxis d. analyt. Elektrolyse der Metalle; Halle 1897. — A. Hollard u. L. Bertiaux, Metallanalyse auf elektrochemischem Wege, deutsch von F. Warschauer; Berlin 1907. — A. Classen, Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse. 6. Aufl.; Berlin 1920. — E. Smith, Quant. Elektroanalyse, deutsch von A. Stähler. 4. Aufl.; Leipzig 1908. — A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden; Stuttgart 1908. — W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden; Berlin 1915.

Lösung eine Spannung an, die höher als die Zersetzungsspannung des Silbers, kleiner aber als diejenige des Kupfers ist, so kann lediglich das Silber durch den Strom gefällt werden. Nach Entfernung des Silbers wird dann die Analyse des Kupfers durch einfaches Erhöhen der Spannung vorgenommen.

Ein weiteres Mittel zur Trennung besteht in der Überführung einzelner Metalle in komplexe, durch den Strom nicht oder nur schwer zersetzbarer Verbindungen.

Brauchbar ist eine elektroanalytische Methode nur dann, wenn das Metall nicht nur quantitativ, sondern auch in festhaftender, dichter Form zu erhalten ist.

Was den ersten Punkt anbetrifft, so sei darauf hingewiesen, daß ein Metall niemals theoretisch quantitativ durch den Strom abgeschieden werden kann, die Abscheidung vielmehr bei einer gewissen, wenn auch kleinen Metall-Ionen-Konzentration aufhören muß. Um den hierdurch bedingten Fehler auf ein Minimum zu reduzieren, arbeite man niemals mit unnötig großem Elektrolytvolum und nehme, wenn irgend angängig, nicht zu kleine Metallmengen zur Analyse.

Dichte glatte Niederschläge sind nicht in allen Fällen leicht zu erhalten. Viele Metalle neigen dazu, sich in schwammiger Form abzuscheiden. Solche Niederschläge sind oft nicht rein, können auch ohne Verlust nicht ausgewaschen und getrocknet werden. Die Ursache der Schwammbildung ist meist in einer zu hohen Spannung und der damit verbundenen zu hohen Stromdichte zu suchen. Andere Metalle wiederum scheiden sich leicht pulverig oder aber so grob krystallin aus, daß die einzelnen Krystallindividuen beim Auswaschen leicht abfallen. Auch solche Niederschläge sind zur Analyse unbrauchbar. Den beregten Mißständen muß durch Einhaltung bestimmter Bedingungen sowie zweckmäßige Wahl des Elektrolyten begegnet werden. (Einzelheiten sind im praktischen Teil, Bd. II, angegeben.)

Die meisten Elektrolyten lassen sich zwar bei gewöhnlicher Temperatur durchführen, doch ist ihre Dauer dann in der Regel eine recht lange. Durch Erwärmen des Elektrolyten läßt sie sich stets beträchtlich abkürzen.

Ein weiteres äußerst wichtiges Hilfsmittel zur Verkürzung der Elektrolysendauer ist starke Bewegung des Elektrolyten. Man kommt hierdurch zur „Schnellelektrolyse“, die die quantitative Abscheidung eines Metalles oft innerhalb weniger Minuten ermöglicht. (Einzelheiten s. weiter unten.)

Apparatur und Arbeitsweise.

Als Elektrodenmaterial dient in der Regel Platin. Besser noch ist eine Legierung von Platin mit 10% Iridium, welche vor reinem Platin, als Anode eine größere Unangreifbarkeit, als Kathode ein geringeres Absorptionsvermögen für Wasserstoff, sowie eine größere mechanische Festigkeit voraus hat. Neben Platin kommt als Kathodenmaterial noch Silber, Kupfer, Messing und Nickel in Betracht, nament-

lich, wenn es sich um die Bestimmung von Metallen handelt, die, wie das Zink, Kadmium, Zinn und Quecksilber sich bei der Abscheidung oberflächlich mit Platin legieren.

Brunck hat für die Bestimmung des Zinks Tantalkathoden empfohlen, doch ist ihre Brauchbarkeit noch nicht endgültig erwiesen. Sehr geeignet für eine Reihe von Metallbestimmungen sind ferner auch Kathoden aus Quecksilber. Als Anoden sind neben Platin-Iridium noch brauchbar: in schwefelsaurer Lösung Bleibleche, in alkalischer Lösung Eisen-

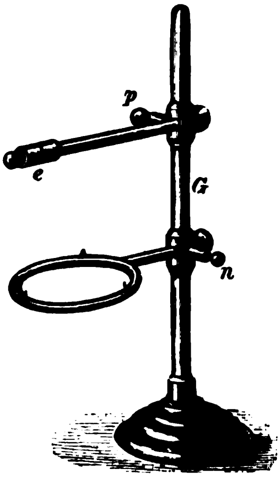
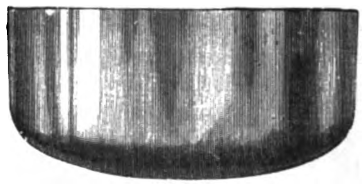
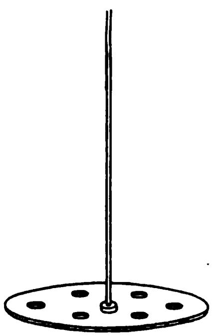
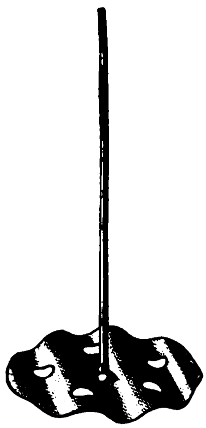


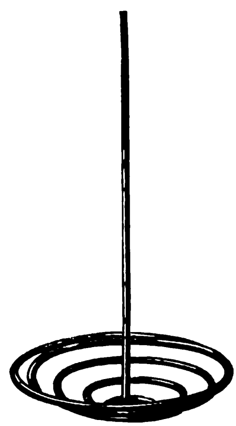
Fig. 1. Elektrolysenstativ.


Fig. 2. Kathodenschale.

stäbe, die man durch kurzes Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure passiv macht oder künstlich mit einer Magnetitschicht überzieht.


Fig. 3. Anode.


Fig. 4. Anode.


Fig. 5. Anode.

Äußerst wichtig für die Erzielung guter Niederschläge ist u. a. auch die Form der Elektroden. Früher verwendete man meist massive Kathoden entweder in Form von Platinschalen oder Platinzylindern. Die nebenstehenden Abbildungen zeigen die Anordnung der Elektrolyse in der von A. Classen eingeführten Anordnung.

Das Elektrolysenstativ (Fig. 1) trägt zwei verstellbare, durch die Glasstange *G* voneinander isolierte Metallarme, die bei *n* und *p* Klemmschrauben zum Befestigen der Stromzuleitungsdrähte besitzen. Der untere, mit einem Ring und drei Platinspitzen versehene

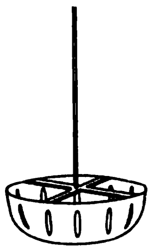


Fig. 6. Anode.

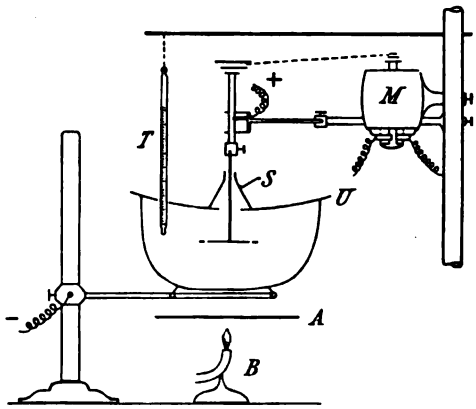


Fig. 7. Schnellelektrolyse.

Arm dient zur Aufnahme der den Elektrolyten enthaltenden Kathodenschale (Fig. 2), während an den oberen Arm die Anode, welche die Form von Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 oder Fig. 6 besitzen kann, bei *e* so befestigt wird, daß sie sich genau in der Mitte der Kathodenschale befindet. Um ein Verspritzen von Flüssigkeitsteilchen zu verhindern, bedeckt man die Elektrolysenschale mit einem durchlochten Uhrglase. Soll die Elektrolyse in der Wärme vorgenommen werden, so bringt man etwa 1 cm unterhalb der Kathode ein feinmaschiges Drahtnetz oder eine dünne Metallplatte an und erwärmt auf diese Weise den Elektrolyten indirekt mittels einer kleinen Gasflamme. Fig. 7 zeigt eine Versuchsanordnung zur Ausführung einer Schnellelektrolyse in der Wärme, eine zweite von A. Fischer angegebene Anordnung ist in Fig. 8

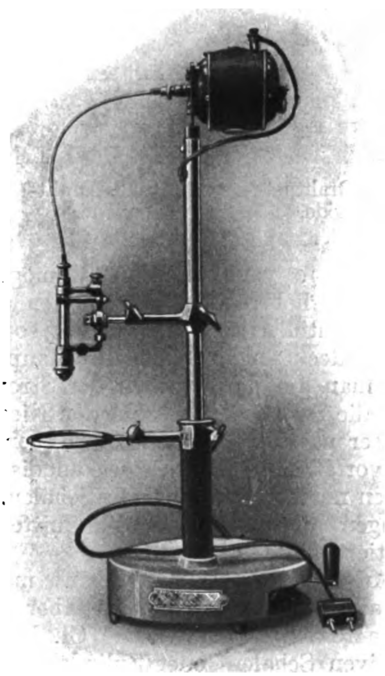


Fig. 8. Schnellelektrolyse.

dargestellt. Die einzelnen Manipulationen bei der Analyse mit der Schalenkathode sind die folgenden: Verwendet man eine Platinschale, so reinigt man sie zunächst außen auf das sorgfältigste, kocht sie alsdann in mäßig verdünnter Salpetersäure, spült gut mit destilliertem Wasser ab, glüht schwach aus und wägt nach dem Erkalten. Schalen aus anderen Metallen werden mechanisch gereinigt, hierauf mit Äther oder durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung entfettet. Nach Einfüllen des Elektrolyten bringt man Kathode und Anode auf das Stativ und schaltet die Spannung oder Stromstärke in der vorgeschriebenen Höhe ein. Arbeitet man in der Wärme, so ist das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit zu ergänzen, damit der sich abscheidende Niederschlag stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt. Hat man durch chemische Prüfung einiger Tropfen des Elektrolyten festgestellt, daß die Elektrolyse beendet ist, so schaltet man, falls der Niederschlag im Elektrolyten unlöslich ist, den Strom aus, zieht die Anode in die Höhe, gießt den Elektrolyten aus, wäscht den Niederschlag gut mit destilliertem Wasser, entfernt alsdann das anhaftende Wasser mit Alkohol und schließlich den anhaftenden Alkohol mit Äther, schwenkt die Schale hin und her, um das Verdunsten des anhaftenden Äthers zu beschleunigen, erwärmt noch kurze Zeit vorsichtig über einer Gasflamme und wägt nach dem Erkalten. Ist der Niederschlag im Elektrolyten löslich, so muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Man schaltet nach Beendigung der Elektrolyse den Strom nicht aus, verstärkt ihn womöglich noch etwas, hebert mittels eines Glashebers den Elektrolyten aus der Schale, gießt aber gleichzeitig destilliertes Wasser nach, so daß die Anode stets mit Flüssigkeit bedeckt bleibt. Ist die Hauptmenge des Elektrolyten entfernt, was man am Zurückgehen der Stromstärke auf Null erkennt, so gießt man die Schale aus, wäscht den Niederschlag noch gut mit destilliertem Wasser nach und verfährt wie oben angegeben. Einige Niederschläge, wie vor allem Antimon, sowie anodisch sich abscheidendes Bleisuperoxyd haften nicht gut auf glatten Schalen. Man verwendet für diese Bestimmungen Platinschalen, die mittels eines Sandstrahlgebläses innen mattiert sind.



Fig. 9. Drahtnetzkathode.



Fig. 10. Drahtanode.

An Stelle von Schalen kann man auch Metallzylinder verwenden, im allgemeinen haben sich aber zylinderförmige Kathoden aus Metalldrahtnetz, wie sie Cl. Winkler zuerst eingeführt hat, den massiven Schalen- oder Zylinderkathoden überlegen erwiesen und sich jetzt fast überall eingebürgert. Fig. 9 stellt die übliche Form einer solchen Drahtnetz- oder Gitterkathode dar. Sie besteht aus einem

aus festen Drähten geformten Gerüst, auf das ein feinmaschiges Drahtnetz von etwa 50 qcm (geometrischer) Oberfläche angeschweißt oder angelötet ist. Nicht zu empfehlen ist die Befestigung des Netzes auf das Drahtgerüst durch einfaches Umbiegen der Drahtenden. Als Anode dient ein spiralförmig gewundener Draht (Fig. 10). Die Anordnung

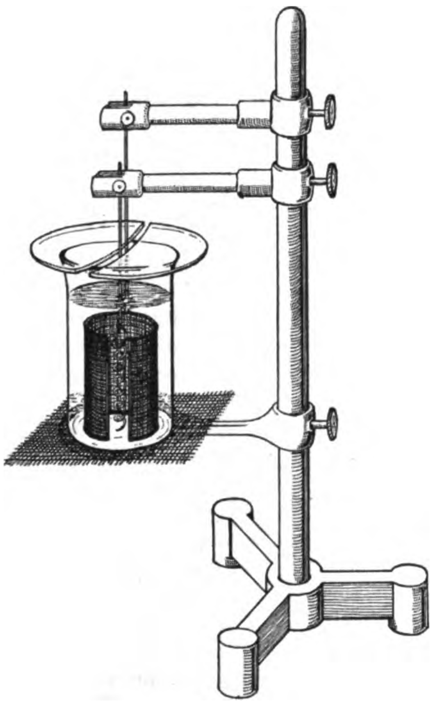


Fig. 11. Elektrolyse mit Drahtnetzkathode und Drahtanode.

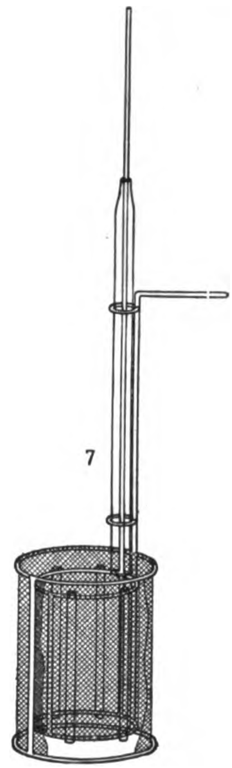


Fig. 12. Schnellelektrolyse mit Drahtnetzelektroden.

der Elektrolyse unter Verwendung der eben beschriebenen Elektroden ist aus Fig. 11 ersichtlich. Die Reinigung der Elektroden sowie das Trocknen der erhaltenen Niederschläge wird in der gleichen Weise wie bei Verwendung von Schalen ausgeführt. Beim Auswaschen ohne Stromunterbrechung verfährt man folgendermaßen:

1. Enthält der Elektrolyt keine weiteren elektrolytisch zu bestimmenden Metalle, so stumpft man, falls dies chemisch zulässig ist, saure Elektrolyte mit Ammoniak oder Lauge, alkalische Elektrolyte mit Schwefelsäure oder Salpetersäure etwas ab, läßt die Elektroden in ihrer ursprünglichen Lage, zieht das Becherglas nach unten fort und ersetzt es sofort durch ein bereit gehaltenes zweites, mit reinem Wasser gefülltes

Becherglas. Unter Drehen des Glases, um eine Durchmischung der Flüssigkeit zu erzielen, läßt man den Strom noch einige Minuten einwirken, nimmt dann die Kathode aus dem Halter, spült sie nochmals mit Wasser gut ab, trocknet mit Alkohol und Äther und wägt.

2. Sollen im gleichen Elektrolyten noch weitere Metalle bestimmt werden, so ist der Zusatz von Laugen oder Säuren in der Regel nicht angängig, auch wird der Elektrolyt durch die angegebenen Manipulationen zu stark verdünnt, so daß zur nachfolgenden Bestimmung zeitraubendes Eindampfen notwendig sein würde. Man senkt deshalb in diesem Falle das Elektrolysierbecherglas ganz langsam und spritzt gleichzeitig die Kathode mit der Spritzflasche gut ab. Zur weiteren Bestimmung braucht alsdann der Elektrolyt, wenn überhaupt, nur wenig eingedampft zu werden.

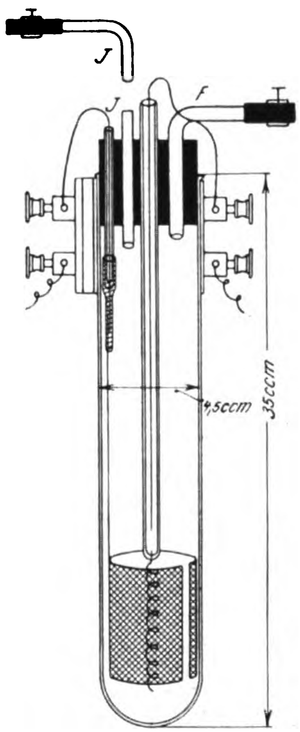


Fig. 13. Schnellelektrolyse mit Gasrührung.

Zur Ausführung von Schnellelektrolysen mit Netzelektroden benutzt man zum Rühren entweder die Spiralanode oder ersetzt dieselbe, um eine intensivere Rührwirkung zu erzielen, durch ein wellenförmig gebogenes Platinblech.

A. Fischer (l. c. S. 79) empfiehlt zwei konzentrisch angeordnete Drahtnetze, zwischen denen ein Glasrührer rotiert (Fig. 12). Fr. Fischer und E. Stecher (Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 815; 1912) benutzen zum Rühren die bei der Elektrolyse auftretenden Gase, indem sie deren Volum durch Evakuieren des Elektrolysiergefäßes stark vergrößern. Fig. 13 zeigt den von ihnen verwendeten Apparat. Frary (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1897; 1907) umgibt den Elektrolysierbecher mit einem stromdurchflossenen Solenoid (Fig. 14). Die hierdurch im Elektrolyten hervorgerufene Bewegung ist von der Größe des Elektrolysierstromes abhängig. Nur bei einer Elektrolyse mit vergleichsweise starkem Strom kann eine einigermaßen wirksame Rührung erzielt werden.

Zum Arbeiten mit Quecksilberkathoden bedient man sich vorteilhaft der von Stähler und Alders (Smith, l. c. S. 58) angegebenen Elektrolysierzelle, deren Aufriß durch Fig. 15 wiedergegeben ist. Ein Kölbchen aus Jenaer Glas von etwa 75 ccm Inhalt enthält an der tiefsten Stelle des nach oben gewölbten Bodens drei kurze Platinstifte. Man beschickt das Gefäß mit 30—40 g Quecksilber, welches in Form eines Ringes die Kathode bildet. Als Anode dient eine mit

einem Rührwerk verbundene Drahtspirale, die durch ein das Kölbchen bedeckendes Glastrichterchen geführt wird. Die Stromzuführung zur Kathode wird durch Aufstellen des Kölbchens auf eine kleine, mit dem negativen Pol der Stromquelle verbundene Metallplatte bewirkt.

Auf eine andere Modifikation der Quecksilberzelle, die Baxter und Hartmann (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 92, 65; 1915) zur elektro-

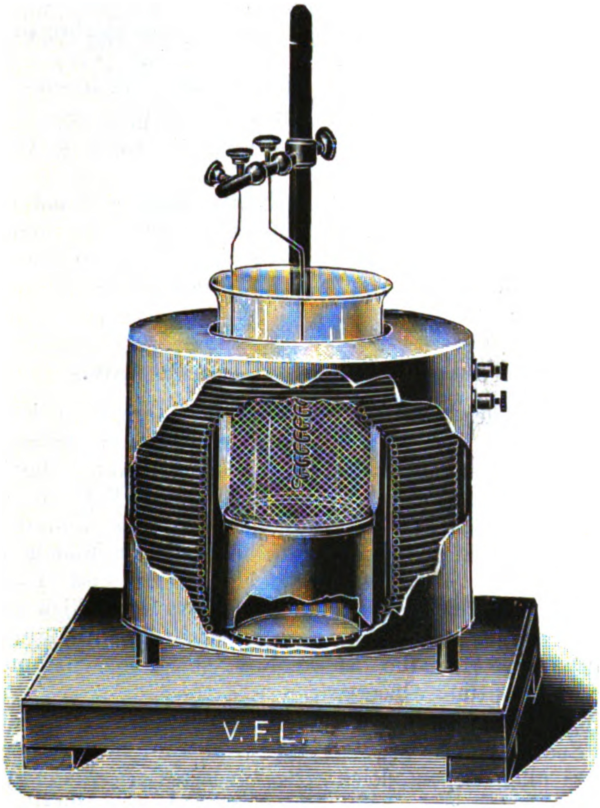
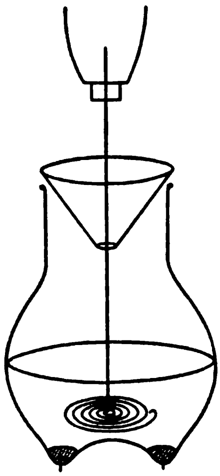


Fig. 14. Schnellelektrolyse mittels Solenoidanordnung.

lytischen Bestimmung von Kadmium und Zink verwendeten, sei hier kurz verwiesen.

Die Handhabung der Quecksilberzelle gestaltet sich folgendermaßen: Man spült das sorgfältig gereinigte, mit reinstem Quecksilber beschickte Kölbchen mehrmals mit etwas absolutem Alkohol aus, wobei man durch vorsichtiges Schwenken dem Quecksilber eine kreisende Bewegung erteilt, um auch die unterhalb des Quecksilbers befindliche Feuchtigkeit mit wegzunehmen. Den Alkohol hebert man jedesmal so vollständig wie möglich ab, spült schließlich mit Äther nach, entfernt diesen gleich-


Fig. 15. Elektrolyse mit Quecksilberkathode.

falls durch Abhebern und saugt zur Entfernung der Ätherreste einen Strom trockener Luft durch den Apparat. Nach $^1/_2$stündigem Stehen im Exsiccator wird gewogen. Nun füllt man den Elektrolyten ein, setzt das Rührwerk nach Befestigen der Anode in Bewegung und schaltet den Strom ein. Nach Beendigung der Elektrolyse stellt man zuerst das Rührwerk ab und wäscht dann ohne Stromunterbrechung durch Abhebern, wie dies bei Verwendung von Schalenkathoden (S. 408) beschrieben ist. Zum Schluß wird nach Ausschalten des Stromes wie vorher mit Alkohol und Äther getrocknet und wieder gewogen.

Bei einiger Übung lassen sich mit der Quecksilberzelle Resultate erzielen, die, was Genauigkeit anbetrifft, den mit festen Kathoden erhältlichen keineswegs nachstehen.

Stromquellen, Schaltungen usw.

Zur Lieferung des für die Elektroanalyse erforderlichen Stromes sind Akkumulatoren am geeignetsten. Anzahl und Größe derselben hängen von der Art und der Menge der auszuführenden Bestimmungen ab. Für einfache Analysen sind drei Bleizellen (6 Volt) in allen Fällen ausreichend. Bei den meisten Schnellelektrolysen kommt man mit dieser Spannung ebenfalls aus, nur in vereinzelten Fällen sind mehr Zellen erforderlich. Auch galvanische Elemente und Thermosäulen lassen sich zur Elektrolyse verwenden. Selbstverständlich ist es auch möglich, aus Gleichstromleitungen von höherer Spannung (wie Lichtleitungen usw.) die für die Elektrolyse geeignete Spannung durch entsprechende Schaltung abzuzweigen.

Man kann eine Elektrolyse entweder unter Beobachtung der Spannung oder unter Beobachtung der Stromstärke ausführen. Das erstere Verfahren ist bei allen gegen gleichzeitige Wasserstoffentladung empfindlichen Niederschlägen sowie bei Trennungen mehrerer Metalle unbedingt das empfehlenswertere. Ist die Güte des Niederschlags dagegen in starkem Maße von der Stromdichte abhängig oder erfolgt, wie bei einigen Schnellelektrolysen die Metallabscheidung bei sehr hohen Stromdichten, so beobachtet man zweckmäßiger die Stromstärke.

(Unter Stromdichte versteht man das Verhältnis von Strommenge (Ampère) zur Elektrodenfläche. Bei der Elektroanalyse ist es üblich, als Einheit der Elektrodenoberfläche 100 qcm zu wählen. Es herrscht also an einer Elektrode die Dichte Eins, wenn bei einer Stromstärke von 1 Amp. die Oberfläche 100 qcm, die Dichte Zwei, wenn bei gleicher Stromstärke die Oberfläche 50 qcm beträgt usw. Die im praktischen Teil angegebenen Stromstärken beziehen sich stets auf eine

Kathodenoberfläche von 100 qcm. Bei Netzkathoden genügt es zur Berechnung der Stromdichte als Oberfläche das Doppelte der Netzfläche anzunehmen.)

Besonders einfach gestaltet sich die Ausführung einer Elektrolyse, wenn dieselbe gerade bei der Spannung der Stromquelle vorgenommen werden kann. Soll z. B. Kupfer in schwefelsaurer Lösung bestimmt werden, so ist zu seiner Abscheidung gerade die 2 Volt betragende Spannung eines Bleiakkumulators geeignet. Man kann in diesem Falle ohne Zwischenschaltung von Widerständen und ohne Einschaltung von Strom- und Spannungsmessern die beiden Pole des Akkumulators direkt an die Elektrolysierzelle anschließen. In analoger Weise läßt sich durch Hintereinanderschaltung von zwei Bleizellen eine Elektrolyse bei 4 Volt ausführen. Ist man im Besitze von Edisonakkumulatoren, die, frisch geladen, eine Spannung von etwa 1,37, nach einigem Gebrauche eine konstante Spannung von 1,2 Volt besitzen, so kann man durch Verwendung von ein, zwei oder drei solcher Zellen Elektrolysen bei 1,2, 2,4 und 3,6 Volt ohne Instrumente ausführen. Durch Kombination von Blei- und Edisonzellen lassen sich schließlich Spannungen von 3,2, 4,4 Volt usw. herstellen. Selbstverständlich lassen sich auf diese Weise auch elektrolytische Trennungen bewerkstelligen. So kann man aus einer schwefelsauren, Silber und Kupfer enthaltenden Lösung zunächst mit einer Edisonzelle das Silber, dann mit einer Bleizelle das Kupfer ausfällen.

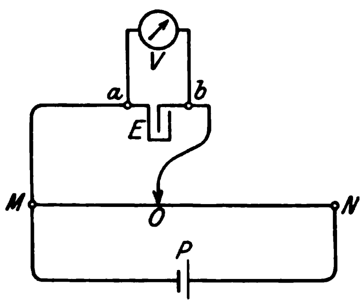


Fig. 16. Elektrolyseschaltschema.

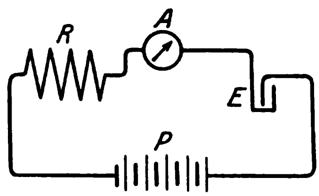


Fig. 17. Elektrolyseschaltschema.

Stehen nur Bleizellen zur Verfügung, so stellt man sich beliebige, nicht gerade bei 2, 4 usw. Volt liegende Spannungen mittels eines Gefällsdrahtes her. Fig. 16 zeigt die hierzu notwendige Schaltung.

Die, je nach der Höhe der herzustellenden Spannung aus 1—3 Bleizellen bestehende Stromquelle *P* wird durch den Gefällsdraht *MN* kurz geschlossen. Den Widerstand des Drahtes wähle man nicht zu hoch, zweckmäßig betrage er soviel Ohm, als die Stromquelle Volt besitzt. Von *M* führt eine Verbindung direkt zu dem einen Pol der Elektrolysierzelle *E*, während ihr anderer Pol mit dem auf *MN* verschiebbaren Gleitkontakt *O* verbunden ist.

Bei der Ausführung einer Elektrolyse verschiebt man den Kontakt *O* zunächst so lange, bis der an *E* direkt angeschlossene, in $^1/_{10}$ Volt geteilte Spannungsmesser *V* die gewünschte Spannung zeigt, dann schaltet

man die Elektrolyse ein und reguliert nach. Ein Ampèremeter ist überflüssig. Will man es zur Kontrolle einschalten, so muß dies zwischen *M* und *a* oder *O* und *b* geschehen.

Für Schnellelektrolysen mit höherer Stromstärke, überhaupt alle Elektrolysen, bei denen mit konstanter Stromstärke gearbeitet werden soll, wählt man die in Fig. 17 angegebene Schaltung, bei welcher die 4 bis 10 Volt starke Stromquelle *P* mit Regulierwiderstand *R*, Ampèremeter *A* und Elektrolysierzelle *E* zu einem Stromkreis verbunden wird.

Steht eine vielzellige, für Licht- oder Krafterzeugung dienende Akkumulatorenbatterie zur Verfügung, so klemme man, wenn möglich, direkt an der Batterie ein bis fünf Zellen ab und führe mit diesen die Schaltungen nach Fig. 16 oder 17 aus.

Auch Elektrolysen ohne Meßinstrumente durch Kurzschließen einer oder zweier in einer großen Batterie befindlicher Zellen mit der Elektrolysierzelle lassen sich ausführen, hierbei ist jedoch darauf zu achten, daß durch lange, mit dünnen Drähten hergestellte Leitungen ein Teil der Spannung verloren geht, andererseits aber, falls die Batterie gerade geladen wird, die Spannung einer Zelle bis über 2,5 Volt ansteigen kann.

Läßt sich das Abklemmen einzelner Zellen praktisch nicht durchführen, so schließt man die ganze Batterie durch einen solchen Widerstand kurz, daß die Stromstärke etwa 1,5 Amp. beträgt und zweigt von diesem Widerstande nach der in Fig. 16 gegebenen Schaltung die gewünschte Spannung ab. Zur Abzweigung der Spannung sind die von verschiedenen Firmen hergestellten kleinen Drahtwiderstände, bei denen auf einem spiralförmig aufgewickelten Widerstandsdrahte ein mit einer besonderen Anschlußklemme versehener Gleitkontakt angebracht ist, sehr geeignet.

Zweckmäßig ist es, um die Empfindlichkeit eines solchen Schieberwiderstandes zu erhöhen, nur einen kleinen Teil der vorhandenen Spannung von demselben aufnehmen zu lassen, den größten Teil der Spannung aber durch einen vorgeschalteten einfachen Drahtwiderstand zu vernichten. Steht z. B. eine Batterie von 110 Volt zur Verfügung, so nimmt man einen Schieberwiderstand von 5 bis 7 Ω, hinter welchen man einen gewöhnlichen Widerstandsdraht von etwa 65 Ω schaltet. Selbstverständlich kann man, wenn mehrere Elektrolysen nebeneinander ausgeführt werden sollen, eine größere Anzahl solcher Schieberwiderstände hintereinander schalten, wobei natürlich der Vorschaltwiderstand entsprechend verkleinert werden muß.

Es bedarf wohl kaum eines Hinweises, daß aus direkt in der Dynamomaschine erzeugtem Gleichstrom höherer Spannung, die Abzweigung eines Teiles der Spannung genau in der gleichen Weise vorgenommen werden kann.

Feste und flüssige Brennstoffe.

Von

Dr. D. Aufhäuser,

Thermochemische Prüfungs- und Versuchsanstalt in Hamburg.

Die Brennstoffe werden in einfachster Weise nach ihrem Aggregatzustand eingeteilt in feste, flüssige und gasförmige. Diese Einteilung ist indessen keine ganz strenge, noch geht sie auf die chemische Konstitution ein, welche den Eigenschaften und Unterschieden der Brennstoffe zugrunde liegt (Aufhäuser, „Die spezifischen Eigenschaften und Unterschiede der festen und flüssigen Brennstoffe" — Stahl u. Eisen **1913**, Nr. 30).

Brennstoffe	Natürliche	Künstliche
Feste	Holz Fossile Brennstoffe oder Kohlen	Holzkohle Koks Briketts
Flüssige	Erdöl	Destillationsprodukte aus: Erdöl, Steinkohlenteer, Braunkohlenteer
Gasförmige	Naturgas	Leuchtgas Kokereigas Generatorgas Acetylen

In jeder dieser drei Klassen unterscheidet man wiederum natürliche und künstliche Brennstoffe. Die künstlichen Brennstoffe werden aus den natürlichen hergestellt, entweder durch tiefgreifende chemische Umwandlung, wie z. B. die Verkokung, welche Koks, Teer und Gas liefert, oder durch besondere Aufbereitung und Formgebung (Steinkohlenbriketts). Bei der Herstellung der Braunkohlenbriketts wird die Rohkohle gleichzeitig durch Vortrocknung veredelt. Wird ein minderwertiger Brennstoff nur durch Trocknen veredelt, wie z. B. Torf, so gilt er im allgemeinen nicht als künstlicher Brennstoff.

Die flüssigen Brennstoffe sind mit Ausnahme des rohen Erdöles, welches als Brennstoff nicht in Betracht kommt, sämtlich künstliche

Produkte, da sie aus den Stammsubstanzen: Steinkohlenteer, Braunkohlenteer und Erdöl durch Destillation gewonnen werden. Die Herstellung künstlicher Brennstoffe ist in jedem Fall mit einem Verlust, bzw. Aufwand an Material und Wärmeeinheiten verbunden. Der Nutzen der künstlichen Brennstoffe liegt in ihren besonderen Eigenschaften, die bei den natürlichen Brennstoffen entweder gar nicht oder nicht genügend ausgeprägt sind, oder er liegt, wie bei den flüssigen Brennstoffen in der technisch, wie wirtschaftlich gleich vorteilhaften, systematischen Aufarbeitung der Rohmaterialien.

Nach ihrer Verwendung hat man von den Brenn- und Heizstoffen im allgemeinen scharf zu unterscheiden die Brennstoffe oder besser Betriebsstoffe für Verbrennungsmotoren im besonderen. Abgesehen von den gasförmigen Brennstoffen können im Verbrennungsmotor nur flüssige Brennstoffe verwendet werden, an die wiederum ganz bestimmte Anforderungen gestellt werden.

Feste Brennstoffe[1]).

Feste Brennstoffe sind das Holz und die fossilen Brennstoffe oder Kohlen. Die Kohlen sind aus dem Material vorweltlicher Pflanzen entstanden durch den Kohlebildungsprozeß, dessen Anfangsstadium auch heute noch in der Torfbildung beobachtet werden kann. Die Altersentwicklung führt von der Pflanzensubstanz (Holzsubstanz) über Torf, Braunkohle, Steinkohle, Magerkohle, Anthrazit, zu dem Graphit als der ältesten Form. Die Entwicklung darf indessen nicht als eine einheitliche aufgefaßt werden, so z. B. dürften unsere Steinkohlen aus ganz anderen Vorläufern entstanden sein, als den heutigen Braunkohlen.

Die Steinkohlen sind nach ihrer Güte sowohl, wie nach der Ausdehnung ihres Vorkommens über die ganze Erde, die wichtigsten Brennstoffe überhaupt. Neben den Steinkohlen haben aber auch die Braunkohlen und neuerdings auch der Torf zunehmende Bedeutung erlangt, seitdem man dazu übergegangen ist auch diese, von Natur aus minderwertigen Brennstoffe zu veredeln (Braunkohlenbrikett), oder durch besondere Feuerungen und Generatoren in hohem Maße auszunutzen. Dagegen ist das Holz als Brennstoff nur von untergeordneter, meist örtlicher Bedeutung, was indessen der großen historischen Bedeutung dieses Brennstoffes kein Eintrag tut.

Die Verfeuerung der Kohle auf dem Rost ist eine rohe Form der Ausnutzung, da die Kohlen auch ein chemisch wertvolles Material sind, welches durch Verkokung oder Vergasung wertvolle Produkte in Form von Teer, Ammoniak, liefert. Die Bestrebungen, die Kohle in dieser Richtung auszunutzen, sind daher in neuerer Zeit besonders gefördert worden, und wenn sich diese Art Ausnutzung auch nicht allgemein und unterschiedslos auf alle Kohlen übertragen läßt, so gehört ihr doch zweifellos die Zukunft. Aus diesem Grund sollte man, besonders bei der erstmaligen Untersuchung von Kohlen, immer über die rein feuerungs-

[1]) Vgl. Aufhäuser, „Vorlesungen über Brennstoffkunde“, Hamburg 1910.

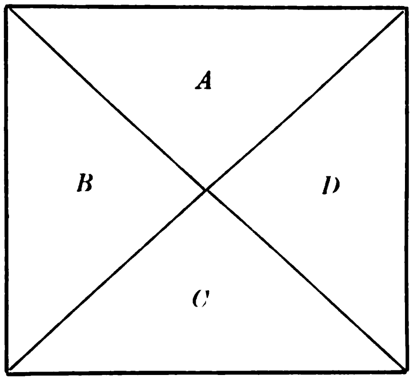
technische Untersuchung hinausgehen und zum mindesten die chemische Zusammensetzung, insbesondere auch den Stickstoffgehalt ermitteln.

Probenahme und Aufbereitung (vgl. S. 8).

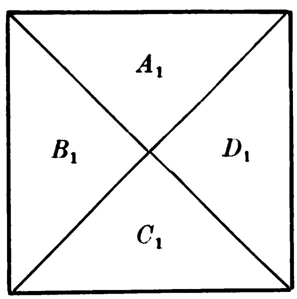
Unter Hinweis auf das Kapitel Probenahme im allgemeinen Teile dieses Handbuches sei bezüglich der festen Brennstoffe folgendes bemerkt:

Die Stückgröße der Steinkohle wird als „Körnung" bezeichnet. Man unterscheidet in der Hauptsache Stückkohle, Nüsse und Feinkohle. Die Einteilung und Benennung dieser drei Körnungen ist in den einzelnen Kohlenrevieren eine verschiedene.

Ganz gleichmäßige Körnungen, frei von Feinkohle (Grus und Abrieb), sind bei den Steinkohlen sehr selten. Man hat daher bei der Probenahme darauf zu achten, daß die Probe ein genaues Abbild von der Korngrößenverteilung gibt, wie sie in der bemusterten Menge vorhanden ist.



Von jedem Karren, Korb usw., der vom Waggon oder Schiff auf das Lager oder in das Kesselhaus gebracht wird, nimmt man eine volle Schaufel und wirft den Inhalt in eine Kiste, so fortfahrend bis man mindestens 150—200 kg aufgenommen hat. Hat man einen Waggon oder einen Kohlenhaufen zu bemustern, so verfährt man auch dementsprechend, wobei man vermeiden muß, Proben von der Oberfläche wegzunehmen, da hier die Zusammensetzung meist eine abweichende ist.



Man breitet sodann die Probe auf sauberer, harter Unterlage aus und zerkleinert sie bis auf etwa Faustgröße, hierauf mischt man sie gut durch und breitet sie in Form eines flachen Quadrats aus, welches man durch die Diagonalen in vier Teile teilt.

Zwei einander gegenüberliegende Teile, z. B. „A und C" werden auf die Seite geworfen, die bleibenden „B und D" werden auf Nußgröße zerkleinert, gemischt und wiederum ausgebreitet und geteilt indem man z. B. „B_1 und D_1" wegnimmt.

In dieser Weise fährt man mit Zerkleinern, Mischen und Teilen fort, bis ca. 5 kg übrig bleiben, die zur Herstellung der Feinprobe dienen.

Bei der Bemusterung von **Briketts** nimmt man ganze Briketts nur, um die Form, die Größe, das Durchschnittsgewicht und den Fabrikstempel festzustellen. Im übrigen verfährt man so, daß man von mög-

[illegible] vielen Briketts ein nicht zu kleines Stück abschlägt, und zwar nimmt man abwechselnd Stücke von außen und von der Mitte.

Ist der Brennstoff sehr feucht oder erstreckt sich die Probenahme wie bei Feuerungsversuchen über mehrere Stunden, so daß die Durchschnittsprobe Feuchtigkeit verlieren könnte, so nimmt man neben der Durchschnittsprobe eine eigene Feuchtigkeitsprobe, die man sofort luftdicht verpackt.

In diesem Falle wird der Wassergehalt der Feuchtigkeitsprobe den Ergebnissen zugrunde gelegt, die man bei der Untersuchung der Durchschnittsprobe erhält.

Aufbereitung. Kohlenproben sind nur selten lufttrocken, so daß sie beim Mahlen oder sonstigem Zerkleinern leicht Wasser verlieren. Um dies zu verhüten, macht man die Probe lufttrocken. Man nimmt dazu flache Trockenbleche (35 × 50 cm, 3 cm Rand), auf denen man die ganze Probe auswägt und nunmehr ein- oder zweimal 24 Stunden, ev. auch länger im Laboratoriumsraum stehen läßt.

Nach dieser Zeit werden die Bleche zurückgewogen und der Verlust als grobe Feuchtigkeit festgestellt.

Beispiel: Ausgewogen 3. März.

Trockenblech + Kohle:	3410 g
Trockenblech (Tara):	1205 g
Gewicht der Probe:	2205 g

Zurückgewogen 4. März.

3. März	3410 g
4. März	3344 g
Trockenverlust . .	66 g = 3,0 % grobe Feuchtigkeit.

Hierauf erst wird die Probe durch Mahlen oder Zerreiben in staubfeines Pulver übergeführt und untersucht. Die in der lufttrockenen Probe erhaltenen Untersuchungsergebnisse werden auf die grobfeuchte Probe umgerechnet nach der untenstehenden Formel. Die ermittelte grobe Feuchtigkeit F wird zu dem ebenfalls umgerechneten Wassergehalt W der lufttrockenen Probe hinzu addiert.

Wassergehalt

lufttrocken	ursprünglich
W	$W \times \frac{100 - F}{100} + F.$

Wasser, Asche, brennbare Substanz.

Alle festen Brennstoffe enthalten Feuchtigkeit, auch wenn sie äußerlich ganz trocken erscheinen. Ein weiterer unverbrennlicher Bestandteil ist die Asche. Als „Asche" bezeichnet man die Gesamtheit der mineralischen Bestandteile. Indem man den Gehalt an Asche und Wasser ermittelt, bestimmt man indirekt den eigentlichen Wertbestandteil, d. i. die brennbare Substanz, oder Reinkohle.

Wasserbestimmung. Bei der Wasserbestimmung unterscheidet man indirekte und direkte Methoden. Bei der indirekten Methode ermittelt man den Gewichtsverlust, den eine abgewogene Probe erleidet, wenn man sie $2-2^1/_2$ Stunden im Trockenschrank auf $105-110^0$ erwärmt. Diese Methode ist einfach auszuführen und genügt praktisch für Koks und ältere Steinkohlen. Bei jüngeren Steinkohlen, Braunkohlen, Torf und Holz dagegen ist die Trocknung nur dann eine ganz vollkommene, wenn man Vakuum zu Hilfe nimmt. Will man in besonderen Fällen die Oxydation vermeiden, so empfiehlt sich die Trocknung im Kohlensäure- oder Stickstoffstrom.

Der Fehler der indirekten Methode liegt darin, daß die Kohlen beim Erwärmen sich etwas verändern. Sie nehmen einerseits Sauerstoff auf, andererseits verlieren sie flüchtige Bestandteile. Diese beiden Fehlerquellen heben sich einigermaßen auf, wodurch die Methode scheinbar genau wird. Die Genauigkeit ist indessen für die meisten praktischen Zwecke eine genügende und die Ausführung überdies eine einfache. Ein einfaches Mittel, um die Genauigkeit praktisch zu prüfen, besteht darin, daß man die Einwagen möglichst verschieden groß nimmt; man kann dann, falls die indirekte Methode versagt, in bestimmten Fällen immer noch zu einer direkten übergehen. Die direkte Wasserbestimmung wird im einfachsten Fall in der Weise ausgeführt, daß man die Kohlenprobe in einem Rohr erwärmt, durch welches man getrocknete Kohlensäure oder getrockneten Stickstoff leitet. Das Wasser wird sodann in einer gewogenen Vorlage mit getrocknetem Calciumchlorid (nicht Schwefelsäure) absorbiert und bestimmt.

Eine weitere, sehr gute direkte Methode ist die Wasserbestimmung nach Marcusson, welche für flüssige Brennstoffe (vgl. diese) schon lange angewandt wird und durch Schläpfer auch für feste Brennstoffe kritisch geprüft und vervollkommnet wurde (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 52; 1914). Bei dieser Methode wird aus 20—25 g Kohle das Wasser durch Destillation mit Xylol ausgetrieben und zur Messung gebracht. Die Fehler, die sich durch Verluste, Ablesungsungenauigkeit usw. ergeben, sind von Schläpfer experimentell ermittelt und in Rechnung gesetzt worden. Diese Fehler sind sehr gering, so daß diese Methode für die direkte Wasserbestimmung sehr empfehlenswert ist, zumal sie sich im Zeitraum von einer $^1/_2$ Stunde ausführen läßt und bei klumpigem oder faserigem Material (Braunkohle, Torf, Holz) besondere Vorteile bietet.

Aschenbestimmung. Für die Bestimmung der Asche muß der Brennstoff besonders fein gepulvert sein. Man erwärmt zunächst langsam und vorsichtig, damit keine zu stürmische Gasentwicklung eintritt wodurch ein Zerstäuben oder Spratzen eintreten könnte. Sobald die Kohle entgast ist, steigert man die Temperatur und erhitzt, bis keine verbrennlichen schwarzen Teile mehr sichtbar sind, eventuell bis zur Gewichtskonstanz. Bei sehr schwer verbrennlichen Kohlen, insbesondere auch bei Koks befeuchtet man die Asche nach dem Erkalten mit Spiritus und glüht sie nochmals nach.

Man kann sowohl im Tiegel, wie auch in der Muffel veraschen. Die Anwendung der Muffel gestattet die Ausführung von 4—5 doppelten Bestimmungen nebeneinander.

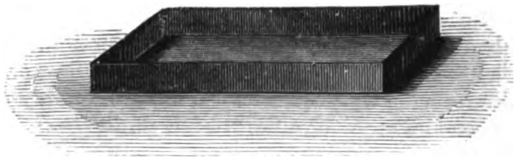


Fig. 1. Veraschungsschälchen.

Man verascht zweifellos am besten immer im Platintiegel oder in Platinveraschungsschälchen. Als Ersatz für Platingefäße dienen solche aus bestem Porzellan oder Quarz.

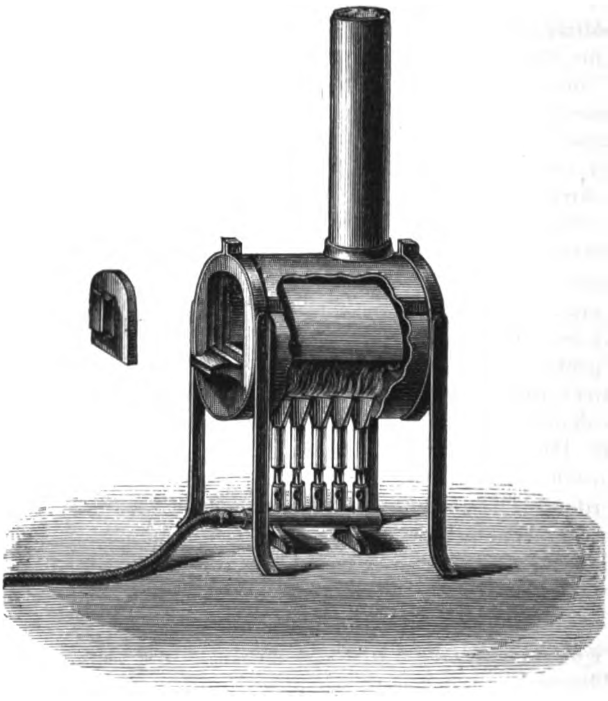


Fig. 2. Muffelofen.

Die chemische Untersuchung der Asche erfolgt nach den Methoden der Mineralanalyse, wobei man zweckmäßig von der vollständig calcinierten Asche ausgeht. Als regelmäßige Bestandteile sind immer vorhanden: Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia, Alkalien, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Das Mengenverhältnis dieser Bestand-

teile ist außerordentlich verschieden, und bestimmt die Schmelzbarkeit (Schlackenbildung) der Asche.

Verkokungsprobe.

Beim Erhitzen unter Luftabschluß (trockene Destillation) zersetzen sich alle festen Brennstoffe in flüchtige Bestandteile und einen fixen Rückstand, den Koks. Der Kokereiprozeß und die Leuchtgasfabrikation beruhen auf diesem Vorgang. Die Verkokungsprobe bezweckt, im Rahmen eines Laboratoriumsversuchs den Verlauf der trockenen Destillation einer Kohle in einfacher summarischer Form zu bestimmen.

Die Verkokungsprobe ist eine rein technische Untersuchungsmethode, aber für alle Kohlen ohne Unterschied außerordentlich wichtig und charakteristisch, und zwar ebensowohl in qualitativer, wie in quantitativer Hinsicht. Selbst die einfache Untersuchung einer Kohle auf Asche und Wasser sollte daher immer durch die Verkokungsprobe ergänzt werden, weil erst diese die Kohle charakterisiert. Ursprünglich war die Verkokungsprobe nur für Steinkohlen gedacht, sie wird aber mit gleichem Nutzen auf alle festen Brennstoffe übertragen.

Es gibt mehrere Verkokungsproben, eine Einheitlichkeit kann und wird wohl nie erreicht werden, ist aber auch gar nicht nötig; denn die Bedeutung der Methode liegt nicht in zahlenmäßiger Schärfe, sondern darin, daß der Beobachter sich mit einer Methode gut vertraut macht. Er wird dann unschwer die Beziehungen seiner Methode zu den anderen Verkokungsmethoden erkennen und für den Vergleich anzuwenden wissen.

Die drei gebräuchlichsten Methoden sind von Constam kritisch geprüft und beschrieben worden („Die Ermittelung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen in festen Brennstoffen." Journ. f. Gasbeleucht. **52**, 889; 1909); es sind dies:

1. die Methode von Muck,
2. die Methode von Brockmann, auch Bochumer Methode oder Blähprobe genannt,
3. die amerikanische Methode.

Allen diesen Methoden ist gemeinsam, daß man ein Gramm gepulverte Kohle in einen Platintiegel bringt, der durch einen gut aufsitzenden, aber natürlich nicht ganz dichten Deckel verschlossen wird. Man erhitzt den Tiegel über voller Flamme und scharf so lange, bis keine flüchtigen Bestandteile mehr herausbrennen. Das Platin kann dabei schlechterdings nicht ersetzt werden, ja man muß sogar die weitere Anforderung an den Kokstiegel stellen, daß das Platin metallisch blank ist. Rauh oder matt gewordene Platintiegel geben zu hohe Koksausbeuten, also zu wenig Gas. Alle Wägungen bei der Verkokung erfolgen ohne den Deckel. Ein rußiger oder teeriger Beschlag an der Innenseite des Tiegels wird immer zu den flüchtigen Bestandteilen gerechnet. Die Übereinstimmung von zwei kurz aufeinander folgenden Verkokungsproben soll mindestens 0,5% betragen. Von zwei Bestimmungen nimmt man zweckmäßig nicht das Mittel, sondern die kleinere Koksausbeute, weil man erfahrungsgemäß eher zu wenig, als zu viel flüchtige Bestandteile austreibt.

Methode von Muck.

Der Platintiegel hat die gewöhnlich ausgebauchte Form und soll mindestens 3 cm hoch sein, bei mindestens 24 mm Bodendurchmesser. Der flache Deckel wird aufgelegt und zweckmäßig beschwert. Man setzt den Tiegel in ein Platindreieck, 6 cm über der Öffnung eines Bunsenbrenners, dessen Flamme mindestens 18 cm hoch ist. Die Verkokung ist beendet, wenn zwischen Tiegelrand und Deckel kein Gas mehr herausbrennt.

Methode von Brockmann.

(Bochumer Methode oder Blähprobe.)

Der Kokstiegel hat 30 mm Bodendurchmesser, 35 mm Oberdurchmesser und 35 mm Höhe. Er ist mit einem Deckel mit übergreifendem Rand versehen. In der Mitte des Deckels befindet sich eine Bohrung von 2 mm Weite. Man erhitzt den Tiegel in gleicher Weise wie bei der Methode von Muck.

Das Ende der Verkokung ist bei der Bochumer Methode schärfer zu erkennen als bei Muck, weil zum Schluß über der Bohrung im Deckel ein kleines Flämmchen verbleibt, das man leicht erkennt, wenn man über das Flämmchen hinweg einen dunklen Gegenstand, am besten die schwarze Stange des Stativs fixiert. Sobald das Flämmchen erloschen ist, ist die Verkokung beendet.

Amerikanische Methode.

Bei dieser Methode wird, unabhängig von der Flammenbildung die Zeit der Erhitzung einheitlich festgelegt, und zwar auf 7 Minuten. Die Vorschrift (Journ. of Amer. Chem. Soc. 21, 1122; 1899) lautet:

„Man bringe 1 g feingepulverte Kohle in einen Platintiegel, der 20—30 g schwer ist und einen gut schließenden Deckel trägt, und erhitzt über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners 7 Minuten. Der Tiegel ruht in einem Platindreieck so, daß der Boden des Tiegels 6—8 cm Abstand von der Öffnung des Brenners hat. Der Brenner soll eine Flamme von reichlich 20 cm Höhe geben und an einem zugfreien Ort aufgestellt sein. Verbrennliche Teile auf der Außenseite des Platintiegels sollen weggebrannt werden, dagegen kann die Innenseite mit Ruß bedeckt sein."

Von diesen drei Methoden am meisten verbreitet ist in Deutschland, speziell im Ruhrkohlengebiet, die Brockmannsche.

Das Ergebnis der Verkokungsprobe wird mit der Aschen- und Wasserbestimmung zusammengefaßt zu der sogenannten „Immediat-Analyse".

Beispiel: Kohle von 1,5% Wasser und 8,2% Asche. Das Material gibt 67,8% backenden Koks, das ist:

67,8 — 8,2 = 59,6%	oder in der Reinkohle	66,0%	fixer Kohlenstoff
32,2 — 1,5 = 30,7%	oder in der Reinkohle	34,0%	flüchtige Bestandteile
90,3%		100,0%	

Neben der zahlenmäßigen Koksausbeute ist von besonderer Wichtigkeit die Beschaffenheit des Kokskuchens, der im Tiegel zurückbleibt.

Je nach der Art der Kohle zeigt dieser Kokskuchen einen verschiedenen Grad des Zusammenhalts:

1. Fester Koks (gebacken, geschmolzen, gebläht), entsteht bei allen echten Steinkohlen.
2. Loser (pulveriger, sandiger) Koks entsteht bei den Anthraziten einerseits, bei Braunkohlen und Torf andererseits.

In der Mitte zwischen diesen beiden Arten steht der gefrittete oder gesinterte Koks, dessen Zusammenhalt nur schwach ist oder nur in den Randpartien ausgeprägt. Solcher Koks entsteht aus den Magerkohlen und aus den jüngeren Steinkohlen, z. B. den schlesischen.

Der feste Koks bei den Steinkohlen zeigt charakteristische Erscheinungsformen, welche zusammen mit der Koksausbeute der Einteilung der Kohlen nach Schondorf (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1875, 149) zugrunde liegen.

	Koksausbeute	Beschaffenheit des Koks
1. Trockene Kohle mit langer Flamme.	50—60%	Pulverförmig oder gefrittet
2. Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle). . . .	60—68%	Geschmolzen, stark zerklüftet
3. Eigentliche fette Kohle (Schmiedekohle)	68—74%	Geschmolzen, mittelmäßig kompakt
4. Fette Kohle mit kurzer Flamme (Kokskohle) . . .	74—82%	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet
5. Magere anthrazitische Kohle	82—92%	Gefrittet oder Pulver

Unter „trockenen“ Kohlen sind die jüngsten sauerstoffreichen Steinkohlen verstanden, wie beispielsweise die schlesischen.

Elementar-Zusammensetzung.

Die brennbare Substanz von Kohle und Holz besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Hauptbestandteilen, Schwefel und Stickstoff als fast regelmäßig vorkommenden Nebenbestandteilen.

Der Sauerstoff kann nur indirekt bestimmt werden aus der Differenz. Für rein feuerungstechnische Zwecke wird der Stickstoff ebenfalls nicht eigens bestimmt, sondern zusammen mit dem Sauerstoff aus der Differenz. Kohlenstoff und Wasserstoff werden zusammen durch die Elementaranalyse ermittelt. Bezüglich der allgemeinen Ausführung der Elementaranalyse sei besonders auf die Lehrbücher von Gattermann („Die Praxis des organischen Chemikers“, Leipzig) und von Lassar-Cohn („Die Arbeitsmethoden für das organisch-chemische Laboratorium“, Hamburg) verwiesen.

Was die verschiedenen Methoden der Elementaranalyse betrifft, so ist die alte Liebigsche Methode der Verbrennung mit Kupferoxyd für Kohlen die beste.

Kohlen sind im allgemeinen schwieriger zu verbrennen als chemisch einheitliche Stoffe, weil sie sich am Anfang der Verbrennung ungleichmäßig und oft sehr heftig zersetzen, d. h. Gas entwickeln. Es besteht dann die Gefahr, daß solches Gas unverbrannt durch das Rohr durchschießt. Man muß daher darauf achten, daß sich die Kupferoxyd-

Schicht vor dem Schiffchen in voller Glut befindet, bevor die Verbrennung überhaupt beginnt.

Man erwärmt zunächst nur den vordersten [1]) Teil des Schiffchens und arbeitet mit lebhaftem Sauerstoffstrom, so daß die Verbrennung sich nicht nach hinten fortpflanzt. Erst allmählich rückt man mit den Flammen unter das Schiffchen, oder auch mit heißen Kacheln nach hinten. Wenn die Kohle halbwegs verkokt ist, und sich in gleichmäßiger Glut befindet, so bietet die Fortführung der Verbrennung keine Schwierigkeit mehr.

Die letzten verkokten Anteile sind, besonders bei aschereichen Kohlen, nur schwer zu verbrennen und erfordern kräftige Temperatursteigerung gegen den Schluß der Verbrennung.

Wegen des Schwefelgehaltes, der in fast allen Kohlen vorhanden ist, muß man in den vordersten Teil des Rohres eine 5—7 cm lange Schicht von kleinstückigem Bleichromat bringen, welches die entstehende schweflige Säure in Form von Bleisulfat zurückhält. Die Bleichromatschicht darf nicht zu heiß werden; der vorderste Teil der Schicht wird am besten gar nicht erwärmt. Das Bleichromat muß von Zeit zu Zeit — zum Unterschied vom Kupferoxyd — vollständig entfernt und durch frisches ersetzt werden.

Das Einbringen einer Reduktionsspirale aus Kupferdrahtnetz in das Rohr ist auch bei größerem Stickstoffgehalt der Kohle nicht nötig.

Der bei der Verbrennung im Schiffchen zurückbleibende Aschegehalt fällt infolge von Oxydation immer etwas höher aus, als die Aschenbestimmung in der Muffel. Trotzdem empfiehlt es sich immer, auch in der Elementaranalyse die Asche zurückzuwägen, weil man damit ein einfaches Kontrollmittel an der Hand hat.

Bei Kohlen, welche viel und carbonatreiche Asche enthalten, wird bei der Verbrennung auch die mineralische Kohlensäure mit ausgetrieben und mit gewogen. Man muß in einem solchen Fall die mineralische Kohlensäure in dem ursprünglichen Material für sich bestimmen und von der Gesamtkohlensäure in Abzug bringen.

Stickstoff. Fast alle Kohlen enthalten Stickstoff, aber in ungleichmäßiger Menge (durchschnittlich 1 bis 1,5 $^0/_0$ auf Reinkohle berechnet). Der Stickstoffgehalt hat große Bedeutung erlangt durch die Bestrebungen, die Kohlen vollständig zu vergasen und dabei den Stickstoff als Nebenprodukt in Form von Ammoniak zu gewinnen.

Der Stickstoff wird gewöhnlich nach der Methode von Kjeldahl bestimmt. Wenn man gepulverte Kohle längere Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so wird sie vollständig zersetzt und verbrannt, während gleichzeitig der Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird. Der Verlauf dieser Reaktion wird durch gewisse Kontaktsubstanzen gefördert.

[1]) Über „vorn" und „hinten" am Verbrennungsofen besteht vielfach eine merkwürdige Unklarheit. Man merke sich daher, daß „vorwärts" im Verbrennungsrohr immer die Richtung des Sauerstoffstromes ist, der also im Rohr von „hinten" nach „vorn" verläuft.

In ein birnenförmiges Gefäß aus Jenaer Glas von 300 bis 400 ccm Inhalt (als Kjeldahl-Kolben eigens für diese Zwecke angefertigt) bringt man etwa 1 g der sehr feingepulverten Kohle und dazu etwa 20 ccm reinste konzentrierte Schwefelsäure. Als Kontaktsubstanz setzt man etwas Quecksilberoxyd oder einen Tropfen metallisches Quecksilber zu, ferner 10 bis 12 g reines Kaliumsulfat. Zur Erwärmung setzt man den Kolben in etwas schräger Stellung auf ein Asbestdrahtnetz oder Sandbad und erhitzt zunächst langsam und vorsichtig. Anfänglich tritt meistens ein Schäumen der Flüssigkeit ein. Sobald dieses aufgehört hat, erhitzt man stärker und so lange, bis die anfänglich dunkle Säure wieder hell geworden ist, was gewöhnlich 2 bis 3 Stunden dauert.

Der Inhalt des Kolbens wird nach dem Abkühlen quantitativ in einen Destillationskolben gespült, der als Aufsatz einen Tropfenfänger trägt und mit einem Kühler verbunden wird. Als Vorlage dient entweder ein gewöhnliches Glasgefäß, in welches der Kühler mittels eines Vorstoßes eintaucht oder eine Volhardsche Vorlage.

Um das Ammoniak freizumachen, versetzt man die Säure vorsichtig mit Natronlauge (300 g NaOH im Liter). Ferner setzt man etwas Natriumsulfidlösung hinzu, um die Bildung von komplexen Quecksilber-Ammoniakverbindungen zu verhindern.

Um das Stoßen der alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden, kann man einige Körnchen Zink in die Natronlauge werfen, welche durch Wasserstoffentwicklung das Kochen der Flüssigkeit erleichtern. Das Ammoniak wird durch Kochen vollständig ausgetrieben und in der Vorlage, welche Zehntel-Normalsäure enthält, an der Menge der verbrauchten Säure bestimmt.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas beruht auf dem Prinzip der Elementaranalyse. Man mischt die feingepulverte Kohle mit feinem Kupferoxyd und bringt das Gemisch in ein Verbrennungsrohr, dessen eines Ende zugeschmolzen ist. An dem zugeschmolzenen Ende befindet sich eine Schicht Magnesiumcarbonat (Magnesit), darauf folgt das Gemisch Kupferoxyd-Kohle und dann eine lange Schicht grobes Kupferoxyd. Das offene Ende des Verbrennungsrohres ist mit einem Azotometer verbunden, welches eine kleine Menge Quecksilber und darüberstehend starke Kalilauge enthält. Man treibt, indem man aus dem Magnesiumcarbonat Kohlensäure entwickelt, zunächst die Luft vollständig aus. Sobald dies geschehen ist, bringt man das Kupferoxyd in Glut und verbrennt die Kohle. Der Stickstoff sammelt sich über der Kalilauge an und wird volumetrisch gemessen.

Bezüglich Einzelheiten der Methode sei auf die bei der Elementaranalyse genannten Lehrbücher von Gattermann und Lassar-Cohn verwiesen.

Die Methode von Dumas ist umständlicher als die von Kjeldahl, ist aber da vorzuziehen, wo es sich um Stickstoffbestimmungen in schwer verbrennlichen Substanzen, wie z. B. in Koks, handelt, bei denen die Methode nach Kjeldahl viel zu niedrige Werte liefert.

Schwefel. Alle Kohlen enthalten Schwefel, Steinkohlen selten unter 1 bis 1,5% auf Reinkohle berechnet. Vereinzelt kann der Schwefelgehalt sowohl in Steinkohlen, wie in Braunkohlen aber auch bis auf 4 bis 5% ansteigen. Der Schwefel ist in den Kohlen in drei Verbindungsformen enthalten:

a) verbrennlicher, an die Kohlensubstanz chemisch gebundener Schwefel,
b) mineralischer Schwefel, das sind die Sulfate in der Asche,
c) Schwefelkies.

Der Schwefelkies nimmt eine Mittelstellung zwischen dem verbrennlichen und dem mineralischen Schwefel ein, da er bei der Verbrennung ebensowohl ein Verbrennungsprodukt (Schwefeldioxyd), als auch einen mineralischen Rückstand (Eisenoxyd) ergibt. Der mineralische Schwefelgehalt ist meist sehr klein. Die Unterschiede gegenüber dem verbrennlichen Schwefel liegen oft innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung. Der Gehalt an Schwefelkies dagegen kann sehr bedeutend sein, besonders dann, wenn der Schwefelkies in ausgebildeten Krystallen auftritt.

Die Bedeutung des Schwefels in den Kohlen ist eine durchaus schädliche; seine geringe Verbrennungswärme steht in keinem Verhältnis zu dem Schaden, den das Verbrennungsprodukt, die schweflige Säure, durch die Zerstörung von Mauerwerk und Metallteilen anrichtet.

Bei der Bestimmung des Schwefels wird zwischen dem Gesamtschwefel und dem verbrennlichen Schwefel unterschieden. Der zahlenmäßige Unterschied zwischen beiden ist jedoch weder groß (0,1 bis 0,3%), noch überhaupt scharf, zumal wenn Schwefelkies vorhanden ist. Jedenfalls ist der Unterschied für feuerungstechnische Zwecke ganz belanglos und man kann sich daher im allgemeinen mit der einfach auszuführenden Bestimmung des verbrennlichen Schwefels begnügen.

Die einfachste und schnellste Bestimmung des verbrennlichen Schwefels ist die nach Langbein, welche in Verbindung mit der calorimetrischen Heizwertbestimmung (siehe diese) ausgeführt wird.

Man kann die Genauigkeit dieser Methode noch steigern, wenn man die calorimetrische Verbrennung in der Bombe als blinden Versuch, d. h. ohne Ablesung ausführt und gleichzeitig in das Innere der Bombe statt 10 ccm Wasser das gleiche Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung gibt.

Dieses Verfahren empfiehlt sich besonders für Koks und andere schwer verbrennliche oder sehr schwefelreiche Materialien.

Eine andere Methode der Schwefelbestimmung ist der Elementaranalyse nachgebildet. Man nimmt dazu ein eigenes Verbrennungsrohr, dessen Querschnitt vor dem Schiffchen auf einer Strecke von etwa 10 cm mit einem Kontakt und Widerstandsmaterial gefüllt wird, bestehend aus Platindrahtnetz, Platinasbest oder Quarzstückchen.

Das vordere Ende des Verbrennungsrohrs wird zweckmäßig zu einer Spitze (Bajonett) ausgezogen und umgebogen. Diese Spitze taucht in ein Gefäß, welches eine bestimmte Menge $^1/_{10}$ Normalalkali enthält. Man ermittelt den Verbrauch an Alkali, welcher direkt den Schwefelgehalt

angibt (1 ccm $n/_{10}$ NaOH = 0,0016 g S). Noch einfacher ist es, an Stelle von Alkali in die Vorlage chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd zu bringen. Man kann sodann den Gehalt an Säure nach erfolgtem Erwärmen direkt titrieren.

Für die Bestimmung des Gesamtschwefels dient die Methode von Eschka, bei welcher der Schwefel in der Asche vollständig aufgeschlossen wird. Die Eschka-Mischung besteht aus zwei Teilen Magnesia und einem Teil wasserfreier Soda. Die feingepulverte Kohle wird in einem Platintiegel mit der Eschka-Mischung vermengt und bedeckt und in zunehmendem Maße bis zur vollständigen Verbrennung erhitzt. Der Tiegelinhalt wird sodann in Salzsäure unter Zusatz von etwas Brom gelöst. Man filtriert von unlöslichen Aschebestandteilen ab und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure in bekannter Weise.

Bezüglich der zahlreichen Modifikation und Abänderungen, welche bei der Bestimmung des Schwefels in Kohle möglich sind, sei auf die kritische Arbeit von Holliger verwiesen („Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks", Zeitschrift für angewandte Chemie, 22, 436; 1909).

Die Elementarzusammensetzung der Brennstoffe aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff (Stickstoff) und Schwefel wird zweckmäßig nicht nur für die Rohkohle, sondern auch für 100 Teile brennbare Substanz berechnet. Letztere Berechnung gestattet, die Kohle nach ihrem Alter und nach ihrer Art zu charakterisieren.

Bestimmung des Bindemittels in Steinkohlenbriketts. Bei der Untersuchung von Briketts ergibt sich öfters die Aufgabe, die Art und die Menge des Bindemittels zu bestimmen. Bei Braunkohlenbriketts wird ein Bindemittel nicht zugesetzt, da die Braunkohlen meist so viel Bitumen enthalten, daß sie, wenn sie bis zu einem bestimmten Wassergehalt vorgetrocknet sind, beim Pressen genügend eigene Bindekraft besitzen.

Bei Briketts aus Steinkohlen, Anthrazit, Koks dagegen, oder aus Mischungen dieser Brennstoffe, sowie bei Briketts aus Abfallbrennstoffen, muß ein besonderes Bindemittel zugesetzt werden. Man hat zu unterscheiden zwischen unverbrennlichen (mineralischen Bindemitteln) und verbrennlichen Bindemitteln.

Mineralische Bindemittel sind: Kalk, Gips, Zement, Wasserglas usw. Sie werden nur selten verwendet, da sie das Brikett mit Asche beschweren. Mineralische Bestandteile sind sehr oft daran zu erkennen, daß das Brikett auf der Oberfläche oder auf dem Bruch weiße Krusten, Ausschläge oder Flecken zeigt. Solche Bestandteile sind in der Asche durch ihre hervortretende Menge und weiterhin durch den gewöhnlichen Analysengang leicht nachzuweisen. Ebenso kann man sie aus dem ursprünglichen Brikett durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung bringen und der Menge nach annähernd bestimmen.

Verbrennliche Bindemittel sind Steinkohlenteerpech und neuerdings Sulfitlauge. Das Steinkohlenteerpech ist das weitaus verbreitetste und auch beste Bindemittel für Briketts aus Steinkohlen.

Das Pech läßt sich nachweisen, indem man die Brikettprobe mit Benzol oder Toluol und Eisessig, oder Schwefelkohlenstoff kocht. Das

Lösungsmittel wird sich dabei tief dunkel färben. Filtriert man von der ungelösten Kohle ab und dampft das Lösungsmittel ein, so erhält man eine pechartige Substanz, die aber immer etwas weicher ist als das tatsächlich verwendete Pech.

Diese Methode der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel ist von Constam und Rougeot (Glückauf, 42, 481; 1906) für die quantitative Bestimmung des Pechgehaltes von Briketts ausgearbeitet worden. Die Extraktion erfolgt im Soxlethschen Apparat; das eingedampfte Extrakt wird im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Bestimmung ist indessen keine unmittelbar quantitative, weil auch das reine Pech niemals vollkommen löslich ist, sondern 10 bis 30% freien unlöslichen Kohlenstoff enthält. Dieser Gehalt muß als unsicherer Faktor in die Rechnung eingesetzt werden, wenn man die Menge des verwendeten Pechs aus dem Extrakt berechnen will.

Steinkohlenbriketts enthalten gewöhnlich 6 bis 8% Pech. Die Menge Pech ist um so größer, je magerer die Kohle ist.

Sulfitlauge (die eingedickten Abwässer der Cellulosefabriken, die nach dem Sulfitverfahren arbeiten) wird entweder als eingedickte Sulfitlauge von 35° Beaumé oder vollständig eingedampft als sogenanntes „Zellpech" für die Brikettierung, besonders von Koks verwendet.

Die eingedickte Sulfitlauge besteht zu ungefähr einem Drittel aus Wasser. Das Zellpech ist eine braune Substanz, welche nach Aufhäuser (Zeitschrift für angewandte Chemie, 25, 74; 1912) 11,3% Wasser, 15,0% Asche enthält, bei einem Heizwert von 3166 W.E. Sulfitlauge sowohl wie Zellpech lösen sich fast vollständig und leicht in Wasser.

Briketts, die mit diesem Bindemittel hergestellt sind, lassen sich daran erkennen, daß kleine (nußgroße) Stücke, die man mit Wasser kocht, auseinanderfallen. Man kann das Bindemittel durch Kochen mit Wasser fast quantitativ ausziehen. Der Nachweis ist auf zweierlei Art möglich.

1. Dampft man das wässerige Extrakt zur Trockene ein und verascht es, so ist die Sulfitablauge leicht daran erkennbar, daß die Asche vorwiegend Kalk und Schwefelsäure enthält.

2. Die organischen Substanzen der Sulfitlauge sind durch folgende Reaktionen ausgezeichnet:

Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung einen Niederschlag aus (ligninsulfosaurer Kalk). Der Niederschlag löst sich in Wasser, nicht aber in Äther und Benzol. Mit verdünnter Salzsäure gibt die wässerige Lösung ebenfalls einen Niederschlag, der unlöslich ist in Äther und Benzol. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder mit konzentrierter Salzsäure schon in der Kälte, färbt sich der Niederschlag dunkel.

Heizwert.

Definition und Maßgröße. Die bei der Verbrennung eines Brennstoffes entwickelte Wärmemenge wird als „Heizwert" bezeichnet und gemessen. Für die zahlenmäßige Angabe des Heizwertes sind zwei

Fälle möglich, je nach dem Aggregatzustand des bei der Verbrennung entstehenden Wassers:

1. Das Wasser tritt dampfförmig auf. Das ist der Fall bei allen technischen Feuerungen, welche durchweg eine Rauchgas-Abgangstemperatur von mehr als 100° haben.
2. Das Verbrennungswasser tritt flüssig auf. Dieser Fall liegt vor bei den wissenschaftlichen Apparaten zur Bestimmung des Heizwertes, den Calorimetern.

Der Unterschied zwischen 1. und 2. ist gleich der Verdampfungswärme des Verbrennungswassers. Ist W der Wassergehalt in Prozenten, H der Gehalt an Wasserstoff im Brennstoff, so beträgt die Verdampfungswärme

$$\left(\frac{W}{100} + \frac{9\,H}{100}\right) \cdot 600\ \text{W.E.}$$

Praktisch beträgt dieser Unterschied bei den Kohlen 250 bis 300 W.E., bei den flüssigen Brennstoffen 350 bis 650 W.E.

Um diesen Betrag ist die im Calorimeter ermittelte Verbrennungswärme höher als der praktisch ausnutzbare Heizwert. Um den letzteren zu erhalten, wird von der calorimetrisch ermittelten Verbrennungswärme in jedem Fall die Verdampfungswärme des Wassers abgezogen (vgl. S. 441). Trotzdem herrscht auch heute noch eine gewisse Begriffsverwirrung dadurch, daß man den Wert zu 1 als „unteren" Heizwert, den Wert zu 2 als „oberen" Heizwert bezeichnet. Demgegenüber ist unbedingt festzuhalten, daß es für die Brennstoffe nur einen „Heizwert" gibt, nämlich den „unteren", welcher von Aufhäuser (Vorlesungen über Brennstoffkunde) wie folgt definiert wird:

„Heizwert ist die in W.E. angegebene Wärmemenge, welche von der Gewichtseinheit (kg) eines Brennstoffes bei vollkommener Verbrennung zu Kohlensäure und Wasserdampf entwickelt wird."

Bei Gasen tritt an die Stelle der Gewichtseinheit der Kubikmeter bei 0° und 760 mm. Als Wärmeeinheit verwendet man die sogenannte „mittlere" Calorie, bei welcher die spezifische Wärme des Wassers bei 15° gleich 1 gesetzt wird.

In England und in den englisch sprechenden Ländern ist vielfach noch eine andere Wärmeeinheit in Gebrauch, nämlich die „British Thermal Units". Die B.T.U. beruhen auf dem englischen Pfund (0,4536 kg) als Gewichtseinheit und der Fahrenheitschen Thermometer-Grad-Einteilung. Da nun die Gewichtseinheit sich ebenso auf den Brennstoff bezieht, dessen Heizwert bestimmt werden soll, wie auf die zugrunde liegende Calorie, so reduziert sich der Unterschied zwischen der deutschen und der englischen Wärmeeinheit tatsächlich nur auf den Unterschied der Thermometergrade von Celsius und Fahrenheit (Aufhäuser, Chem. Ztg. 34, 449; 1910)

$$1\ \text{B.T.U.} = \frac{5}{9}\ \text{W.E.}$$

$$1\ \text{W.E.} = \frac{9}{5} = 1{,}8\ \text{B.T.U.}$$

Aus dem Heizwert wird manchmal die sogenannte Verdampfungsziffer berechnet, das ist der Quotient aus dem Heizwert und der Verdampfungswärme nebst Erhitzungswärme des Wassers (637 W.E.). Eine Kohle hat beispielsweise die Verdampfungsziffer $\frac{7250 \text{ W.E.}}{637 \text{ W.E.}} = 11{,}38$.

Die Kohle hat dann theoretisch eine mehr als 11fache Verdampfung. Die Verdampfungsziffer ist aber nur ein theoretischer Vergleichswert, weil die prozentuale Ausnutzung der Kohle außerordentlich verschieden ist und sich nicht berechnen läßt.

Rechnerische Ermittelung des Heizwertes. Die rechnerische Ermittelung des Heizwertes beruht auf der Annahme, daß der Heizwert eines Brennstoffes gleich ist der Summe der Heizwerte aus den Komponenten Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Man nimmt dabei weiter an, daß der vorhandene Sauerstoff vollständig an Wasserstoff gebunden ist, so daß nur der freie oder disponible Wasserstoff rechnerisch berücksichtigt wird.

Von den zahlreichen Formeln, die dafür aufgestellt worden sind, ist die bekannteste die Formel von Dulong:

$$\text{Heizwert} = 8100 \frac{C}{100} + 29000 \left(\frac{H - \frac{O}{8}}{100}\right) + 2500 \frac{S}{100} - 600 \frac{W}{100}.$$

In dieser Formel bedeuten C, H, S, O die Prozentgehalte an Elementen und W den prozentualen Wassergehalt des Brennstoffs. Die Formel gibt für Anthrazite und magere Kohlen meist sehr gute Übereinstimmung (0,5 %) mit den calorimetrisch ermittelten Werten, für Steinkohle beträgt die Abweichung 1 bis 1,5 %, für Braunkohle und Torf 3 bis 4 %. Für Holz und andere pflanzliche Stoffe und für alle flüssigen Brennstoffe ist die Formel unbrauchbar.

Der Fehler aller solcher Formeln liegt in ihrer Unsicherheit, da die Abweichungen nach Größe und Vorzeichen ganz regellos sind. Dies rührt daher, daß die Voraussetzung für die Richtigkeit der Formel nicht zutrifft.

Die Dulongsche Formel hat daher seit Vervollkommnung der Calorimeter nurmehr einen historischen Wert, zumal die für die Berechnung notwendige Elementaranalyse viel umständlicher und ungenauer ist als die calorimetrische Methode.

Calorimetrische Methode. Die direkte und experimentelle Bestimmung des Heizwertes setzt voraus, daß erstens der Brennstoff restlos und vollkommen verbrennt und daß zweitens die dabei entwickelte Wärmemenge ohne Verlust zur Messung gelangt. Diese beiden Bedingungen können in der technischen Feuerung, auch bei bester Versuchsanordnung, nicht eingehalten werden.

Die calorimetrische Heizwertbestimmung ist daher nur mit den wissenschaftlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums möglich. Eine vollkommene Verbrennung erreicht man, indem man die Brennstoffprobe statt in Luft in reinem Sauerstoff verbrennt. Auf dieser Verbrennung

im Sauerstoffstrom beruhen die älteren Verbrennungscalorimeter, deren vollendetste und verbreitetste Form das Calorimeter von F. Fischer ist (eingehend beschrieben in den früheren Auflagen dieses Handbuches).

Diese Verbrennung bei konstantem Druck hatte immer noch den Nachteil, daß die Messung der ermittelten Wärmemenge nicht ganz vollkommen war. Berthelot gab der calorimetrischen Heizwertbestimmung die Vollendung, indem er verdichteten Sauerstoff anwandte und auf diese Weise die Verbrennung bei konstantem Volumen durchführte; denn nun war es möglich, in einer geschlossenen Verbrennungskammer von nur kleinem Volumen Sauerstoff in großem Überschuß zu verwenden. Berthelot konstruierte zu diesem Zweck ein druckfestes Gefäß, welches nach Form und Größe einem Artilleriegeschoß nachgebildet war, die calorimetrische Bombe oder Granate (obus calorimétrique). Mahler führte diese Verbrennungsbombe in die Technik ein, indem er gleichzeitig die ursprüngliche Innenauskleidung der Bombe mit Platin durch einen widerstandsfähigen Emailleüberzug ersetzte. In dieser Form ist dieses Calorimeter unter der Bezeichnung Berthelot-Mahlersche Verbrennungsbombe heute der verbreitetste und vollkommenste Apparat für die calorimetrische Heizwertbestimmung.

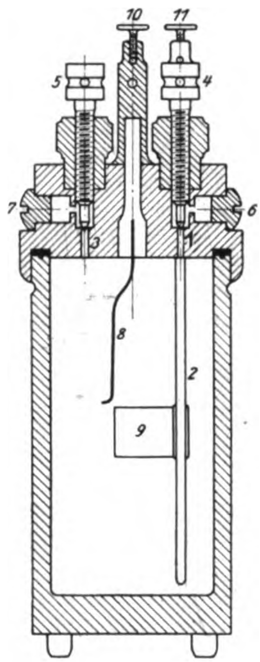


Fig. 3. Calorimeterbombe nach Kröker.

Von deutschen Modellen haben sich besonders eingeführt die von Bunte, Langbein und Kröker angegebenen Bauarten. Der nachfolgenden Beschreibung ist das Modell Kröker zugrunde gelegt.

Bauart und Gebrauchsweise. Die Bombe besteht aus dem zylindrischen stählernen Becher von ca. 300 ccm Inhalt, auf welchen der Deckel aufgeschraubt wird.

Der Becher ist innen mit Emaille ausgekleidet, während der Deckel auf der Innenseite ein Platinfutter trägt. Im Deckel befinden sich zwei Ventile (die anderen Modelle haben meist nur ein Ventil, was auch genügt). Das eine Ventil dient für die Füllung mit komprimiertem Sauerstoff; dieses Ventil (*1*) setzt sich innerhalb des Deckels in einer Platinröhre (*2*) fort, während die Bohrung des anderen Ventils (*3*), durch welches nach der Verbrennung der Druck abgelassen wird, mit der Innenseite des Deckels abschneidet. Es empfiehlt sich indessen, immer nur ein Ventil für beide Operationen zu benutzen und das zweite als Reserve zu behalten.

Das Ventil ist der empfindlichste Teil der Bombe; es soll nur mittels des beigegebenen kurzen Ventilstiftes zugedreht werden, so weit, daß

es eben schließt. Die Anwendung langer Hebelarme oder der Aufwand großer Kraft führt dazu, daß das Ventil schnell unbrauchbar wird und nicht mehr dicht zu bekommen ist. Man prüft, ob das Ventil eben noch schließt, indem man in die seitliche Füllöffnung (*6* oder *7*) ein Ansatzrohr schiebt und dieses mit einem kleineren U-Rohr aus Glas verbindet, welches gefärbtes Wasser enthält.

Die Dichtung zwischen dem Deckel und dem Becher wird durch einen Bleiring bewirkt, der in den Deckel eingelassen ist und von Zeit zu Zeit erneuert werden muß. Bei dem Zuschrauben wird der Becher in einen Fuß gesetzt und der Deckel erst mit der Hand und schließlich mit einem Schlüssel angezogen. Auch hier merke man sich, daß übermäßiger Kraftaufwand nicht nötig ist.

Auf der Mitte des Deckels sitzt eine isolierte Elektrode (*10*), welche sich durch eine ebenfalls isolierte Bohrung fortsetzt in die Platinelektrode (*8*) auf der Innenseite.

Es empfiehlt sich, den äußeren Teil der Elektrode durch Überziehen eines Stückchens Gummischlauchs noch mehr zu isolieren. Die zweite Außenelektrode (*11*) ist nicht isoliert und steht mit der ganzen metallischen Masse in leitender Verbindung. Man kann daher ebensogut als zweite Elektrode den oberen Rand des Wassergefäßes benutzen.

Das Verbrennungsschiffchen (*9*) besteht aus Platin oder Quarzglas oder aus unglasiertem feuerfesten Ton. Das Schiffchen wird in einer Befestigungsvorrichtung an dem Platinrohr (*2*) aufgehängt.

Der feingepulverte Brennstoff kann direkt in das Schiffchen eingewogen werden, die Herstellung von Pastillen ist nur bei leicht stäubenden oder bei sehr gasreichen Kohlen nötig. Der Zünddraht braucht die Substanz bezw. die Pastille nur zu berühren. Das Einpressen des Zünddrahtes in die Pastille ist zwar sicherer, aber umständlich und bei einiger Übung nicht nötig.

Der Zünddraht wird einerseits an der Elektrode (*8*) und andererseits an dem Platinrohr (*2*) befestigt. Man nimmt dazu entweder einen dünnen Platindraht, an welchem ein Stückchen Zwirnsfaden angeknotet ist, oder einen dünnen Eisendraht.

Für die Zündung sind zwei kleine, hintereinander geschaltete Akkumulatoren erforderlich. Praktischer ist es aber, dafür den gedrosselten Strom aus einer gewöhnlichen Lichtleitung von 110 bis 220 Volt zu entnehmen. Zu diesem Zweck schaltet man in die Lichtleitung einen Widerstand ein, der aus 3 bis 4 parallel geschalteten, möglichst alten Kohlenfadenlampen besteht. Die Lampen leuchten dann im Moment der Zündung blitzartig auf, um gleich wieder zu verlöschen, sobald das Zünddrähtchen durchgebrannt ist. Man kann daher mit Hilfe dieser Lampen leicht erkennen, ob die Zündung eingetreten ist, ebenso wie man mit Hilfe dieser Lampen Kurzschluß und Isolationsfehler feststellen kann.

Zur Füllung der Bombe mit Sauerstoff dient eine Leitung von dünnem, biegsamen Kupferrohr, welche von einem Manometer ausgehend, einerseits eine Anschlußverschraubung für die seitliche Füllöffnung (*6* und *7*) der Bombe trägt, anderseits ein Anschlußstück mit Überwurfmutter

für das Normalgewinde der Sauerstoffflaschen. Die Anschlußleitung zu den Sauerstoffflaschen soll zweckmäßig eine doppelte sein, damit man auch noch Flaschen mit weniger als 25 Atmosphären, das ist der Fülldruck, ausnützen kann. Der Sauerstoff soll nicht elektrolytisch hergestellt sein, da solcher immer in Betracht kommende Mengen von Wasserstoff enthält (siehe komprimierte und verflüssigte Gase „Wasserstoff").

Die Gesamtanordnung des Verbrennungscalorimeters ist aus beistehender Abbildung ersichtlich:

Der äußere Teil wird gebildet durch den ringförmigen Wassermantel (*E*), welcher 15 bis 20 Liter Wasser faßt und mit seiner großen Wärmekapazität die „Umgebung" des Calorimeters darstellt und es vor Wärmestößen schützt. Der Wassermantel trägt ein Gestell mit dem Antrieb und der Führung für den Rührer, ferner eine federnde Haltevorrichtung für das Thermometer.

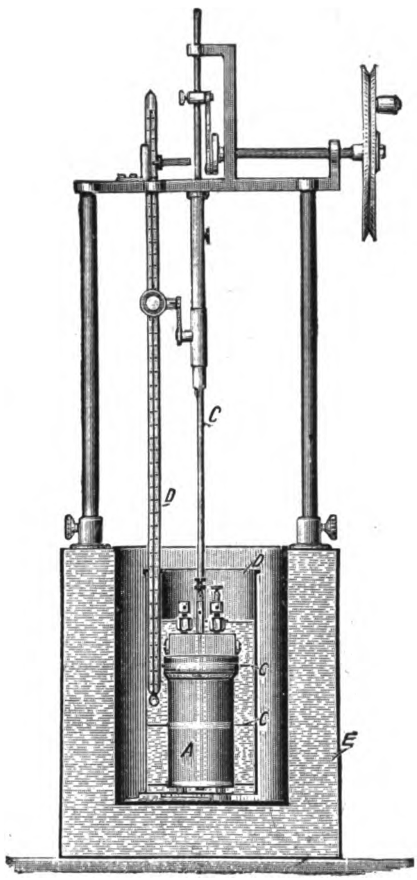


Fig. 4. Calorimeteranordnung.

Das Wassergefäß (*D*) ist außen spiegelnd vernickelt, das Wasser wird eingewogen, nicht eingemessen, und zwar so viel, daß die Bombe bis zu den Ventilköpfen im Wasser steht. Für das Abwiegen des Wassers dient eine kräftige Wage, welche bei 5 kg Belastung noch 0,1 bis 0,2 g Empfindlichkeit zeigt.

Der Rührer, der in der Abbildung durch die Striche (*C*) angedeutet ist, besteht im eintauchenden Teil aus 3 bis 4 sichelförmigen, durchlochten Metallstreifen, welche an zwei Stangen angelötet sind. Die Stangen sind oben durch eine Brücke aus Holz oder Hartgummi unter sich und mit der Führungsstange verbunden. Die Elemente des Rührers lassen eine Aussparung für das Thermometer und bewegen sich konzentrisch zu der Bombe auf und ab. Die Geschwindigkeit des Rührers wird so bemessen, daß man die Touren ohne Hast zählen kann. Man hat darauf zu achten, daß der Rührer sich leicht bewegt, nicht an der Bombe hakt und das Thermometer nicht schlägt. Das Thermometer D ist ein Quecksilberthermometer, welches von 14 bis 23° C geht. Die

Gradabstände sind 3 bis 4,5 cm lang und in Hundertstelgrade geteilt, beim Ablesen mit der Lupe lassen sich die Tausendstelgrade bequem abschätzen. Die Thermometer sollen von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft sein. Sehr gut lassen sich auch die Beckmannschen Thermometer mit unbestimmten Graden verwenden. Das Ablesen des Thermometers erfolgt unter Zuhilfenahme einer Stoppuhr von Minute zu Minute mittels der verschiebbaren Lupe. Das Thermometer wird dabei mit einem Holzstäbchen leicht geklopft, um die Trägheit des Fadens zu überwinden.

Die Bombe (*A*) steht genau in der Mitte des Wassergefäßes. Von den Leitungsdrähten für die Zündung wird der eine mit der mittleren isolierten Elektrode verbunden, während man den anderen an den Rand des Wassergefäßes anhakt. In die Zündleitung schaltet man einen federnden Kontaktknopf für die Stromleitung ein. Hat man endlich das ganze Calorimeter zusammengesetzt, so bedeckt man es zweckmäßig mit zwei halbkreisförmigen Scheiben aus Glas oder Celluloid mit Bohrungen für den Rührer und das Thermometer.

Wasserwert. Die bei der calorimetrischen Bestimmung gemessene Wärmemenge ist das Produkt aus der abgelesenen Temperaturdifferenz und der Wärmekapazität des Calorimeter; die letztere wird „Wasserwert" genannt. Man versteht darunter diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um das ganze System um 1,000° C zu erwärmen. Der Wasserwert setzt sich zusammen aus der Wärmekapazität der Wassereinwage und derjenigen der Apparatenteile. Da letztere eine verschiedene ist, so muß der gesamte Wasserwert auf das genaueste ermittelt werden, bevor man das Calorimeter in Gebrauch nimmt. Es gibt dafür mehrere Methoden, von denen hier nur die grundsätzlich wichtigsten angeführt seien.

Nach der rechnerischen Methode addiert man zu der bekannten Wärmekapazität des Wassers die Summe der Wärmekapazität der Apparatenteile. Die Gewichte und die spezifischen Wärmen der einzelnen Teile (Metalle, Emaille usw.) sind aber im einzelnen meist nicht bekannt und überdies schwankend. Die rechnerische Ermittelung des Wasserwertes ist daher bei der kompliziert zusammengesetzten Verbrennungsbombe praktisch kaum durchführbar und in jedem Falle ungenau.

Bei der elektrischen Methode leitet man eine genau gemessene Strommenge durch einen Widerstand, wobei die gesamte Stromarbeit in Wärme verwandelt wird nach der Gleichung:

1 Volt-Ampère pro Sekunde (Wattsekunde) = 0,23865 W.E.

Diese Methode ist sehr genau, erfordert aber eine Stromquelle von großer Kapazität und absolut konstanter Spannung (Akkumulatorenbatterie) und ferner sehr genaue elektrische Meßinstrumente. Von den drei Meßgrößen: Spannung, Stromstärke und Widerstand müssen nach Wahl zwei sehr genau gemessen werden; desgleichen die Dauer des Stromdurchganges mittels einer sehr genauen Sekundenuhr. Der elektrische Widerstand besteht aus einem sehr gut und wasserdicht iso-

lierten Metallband, welches um die Bombe herumgelegt wird. Am besten dafür geeignet ist ein Metallband aus der Legierung Constantan, deren Widerstand sich mit der Temperatur nur sehr wenig ändert.

Die elektrische Methode ist von Jäger und v. Steinwehr in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgebildet worden (vgl. Fischer und Wrede, Zeitschr. f. phys. Chem. 69, 218; 1909).

Eine einfache und kompendiöse Form eines solchen Widerstandes aus Constantan und Glimmer beschreibt Aufhäuser (Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1906, 584).

Die gebräuchlichste Methode für die Bestimmung des Wasserwertes ist die Verbrennung einer chemisch reinen Substanz von bekannter Verbrennungswärme. Diese Methode ist nicht nur sehr genau, sondern auch naheliegend, weil sie — zum Unterschied auch von der elektrischen Methode — unter denselben Bedingungen erfolgt, wie sie späterhin beim Gebrauch des Calorimeters gegeben sind. Da diese Art der Wasserwertsbestimmung nichts weiter ist als eine umgekehrte Heizwertbestimmung, so kann bezüglich ihrer Ausführung auf die nachfolgende Beschreibung eines Calorimeterversuchs verwiesen werden. An dieser Stelle seien nur die kritischen Gesichtspunkte angeführt, welche für die Ausführung und die Auswertung des Versuchs von Wichtigkeit sind.

Man verwendet für die Wasserwertsbestimmung chemisch reinste Präparate mit bekannter Verbrennungswärme. Die gebräuchlichsten davon und ihre Verbrennungswärme pro Gramm nach den neuesten Ermittelungen sind:

Benzoesäure	6325,4 W.E.
Rohrzucker	3952 W.E.
Naphthalin	9634 W.E.

Diese Präparate und weiterhin Salicylsäure, Hippursäure, Phthalsäureanhydrid u. a. m. werden eigens für diese Zwecke von E. Merck in Darmstadt hergestellt.

Man verbrennt diese Präparate in Pastillenform, und zwar in solchen Gewichtsmengen, daß mindestens 6000 und höchstens 8000 W.E. entwickelt werden.

Es ist selbstverständlich, daß man auf die Wasserwertsbestimmung größte Sorgfalt und Genauigkeit verwendet, im übrigen aber achte man darauf, die Wasserwertsbestimmung unter denselben Bedingungen durchzuführen, wie sie sich später beim Gebrauch des Calorimeter ergeben. Es hat keinen Sinn, bei der Wasserwertsbestimmung die Strahlungskorrektur nach der genauen, aber komplizierten Formel von Regnault-Pfaundler zu berechnen, wenn man sich später beim Gebrauch des Calorimeters einer vereinfachten Formel bedient. Man nehme vielmehr gleich für die Wasserwertbestimmung diese einfachere Formel. Der Wasserwertsbestimmung soll eine (eventuelle blinde) Verbrennung vorausgehen, damit man sicher ist, daß die Bombe keine verbrennlichen Teile oder Reste von Fett usw. enthält. Sämtliche Teile müssen natürlich sehr gut trocken sein.

Die Berechnung des Wasserwertes erfolgt nach der Formel:

$$\text{Wasserwert} = \frac{\begin{array}{c}\text{Verbrennungswärme}\\ \text{der Substanz}\end{array} + \text{Zündwärme} + \begin{array}{c}\text{Bildungswärme von}\\ \text{Salpetersäure}\end{array}}{\text{Korrigierte Temperaturdifferenz.}}$$

Zu einer kritischen Bewertung des Wasserwertes gelangt man, wenn man die einzelnen Teile des Calorimeters auswägt und nach Gewicht und Wärmekapazität wie folgt zusammenstellt:

Zusammensetzung des Calorimeters	Gewicht		Wasserwert		Durchschnittliche spez. Wärme
	g	%	W.E.	%	
I. Material					
Bombe, Wassergefäß, Rührer (eintauchender Teil)	3295	57,8	342	} 12,5	0,104
Thermometer	—	—	1		
II. Wasser					
a) Ins Wassergefäß eingewogen . . .	2400	} 42,2	2410	87,5	1,000
b) 10 ccm in das Innere der Bombe.	10				
Gesamt-System Material + Wasser .	5705	100,0	2753	100,0	

Das Quecksilbergefäß des Thermometers ist natürlich ohne Wägung in dem Wasserwert des Materials mit enthalten, man kann es aber nach Jäger und v. Steinwehr auf einfache Weise berechnen, da Quecksilber und Glas, auf das Volumen berechnet, die gleiche spezifische Wärme, 0,45 W.E. pro Kubikzentimeter ergeben; dementsprechend beträgt der Wasserwert der gebräuchlichen Thermometer je nach der Größe des Quecksilbergefäßes 0,9 bis 1,4 W.E. Der Wasserwert eines Calorimeters ist um so genauer, je kleiner der Anteil des Materials gegenüber dem Anteil des Wassers ist. Die Wärmekapazität des Wassers soll mindestens 80% des Gesamtwasserwerts betragen, dann ist man sicher, daß kleine Veränderungen, wie sie sich durch Gebrauch verschiedener Verbrennungsschiffchen, verschiedener Thermometer oder durch kleine Reparaturen ergeben, an dem Wasserwert praktisch nichts ändern. Reparaturen am Wassergefäß oder am Rührer bis zu 10 g Gewichtsänderung bedingen nur 1 W.E. Änderung im Wasserwert.

Die Wasserwertsbestimmung muß zu Anfang wiederholt ausgeführt werden, und zwar unter möglichst verschiedenen Versuchsbedingungen, als da sind: verschiedene Strahlungskorrektur, verschieden große Mengen und Arten der zu verbrennenden Substanzen, verschiedene Thermometer u. dgl. Die Übereinstimmung der verschiedenen Bestimmungen, aus denen man das Mittel nimmt, soll mindestens 0,2% betragen.

Die Wasserwertsbestimmung muß ferner in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt werden, sowie nach jeder größeren Reparatur oder nach Einsetzen eines Ersatzteiles.

Ausführung eines Versuchs. Vor Beginn jeden Versuchs müssen Bombe, Rührer, Thermometer, sowie die Außenseite des Wassergefäßes vollständig trocken sein.

Die Einwage der Substanz in Pulverform oder gepreßt wird so bemessen, daß die voraussichtliche Wärmeentwicklung 8000 W.E. nicht überschreitet und sofern möglich, nicht unter 4000 W.E. bleibt.

Der dünne Eisendraht für die Zündung, von welchem man sich Stücke von 6 oder 7 cm Länge vorrätig hält, wird mit seinen Enden um die Elektrode und das Platinrohr gewickelt und mit einer Pinzette so ausgezogen, daß er das Pulver im Schiffchen eben berührt oder, falls man eine Pastille verbrennt, sich federnd an diese anlegt. Verwendet man Baumwollfaden für die Zündung, so bietet die sichere Berührung des Fadens mit der Substanz überhaupt keine Schwierigkeit.

In das Innere der Bombe gibt man mit der Pipette 10 ccm destilliertes Wasser. Das Wasser dient zur Aufnahme und Bestimmung der Salpetersäure und Schwefelsäure, die sich bei der Verbrennung bilden.

Nachdem man den Deckel auf die Bombe aufgesetzt und zugedreht hat, schließt man die geschlossene Bombe an die Sauerstoffflasche an und füllt sie, indem man die Sauerstoffflasche langsam öffnet und das Manometer bis etwas über 25 Atmosphären steigen läßt. Dann schließt man erst die Sauerstoffflasche, hierauf die Bombe, sobald das Manometer (infolge der niemals ganz dichten Leitungen) auf 25 Atmosphären zurückgegangen ist. Man merke sich als Regel, daß das Füllen der Bombe die letzte Operation sein soll vor Beginn, das Herauslassen des Drucks die erste Operation nach Beendigung des Versuchs, so daß also die Bombe nicht länger als eben nötig unter Druck steht.

Das Wasser für die Füllung des Calorimeters muß vor jedem Versuch entsprechend temperiert werden. Das ist besonders wichtig, damit man die Versuche in bezug auf die Strahlungskorrektur variieren kann. Die Temperaturerhöhung bei einer Verbrennung beträgt gewöhnlich 2 bis 3°. Man wendet deshalb den Rumfordschen Kunstgriff an, d. h. man temperiert die Wasser so, daß es vor dem Versuch 1 bis 2° kälter ist, als die Füllung des Wassermantels. Das Wasser ist dann nach der Verbrennung um den entsprechenden Betrag wärmer als der Wassermantel. Man erhält auf diese Weise die kleinste Strahlungskorrektur und einen ruhigen, gleichmäßigen Gang des Thermometers.

Wenn der ganze Apparat zusammengesetzt ist (Thermometer zuletzt!), so dreht man das Rührwerk einmal mit der Hand an, um sich zu überzeugen, daß es sich frei bewegt, dann erst schaltet man den Motor ein. Man überläßt nun das Calorimeter 2 bis 3 Minuten sich selbst, damit der gröbste Wärmeausgleich vor sich gehen kann. Dann erst beginnt man mit den Ablesungen, welchen folgende Überlegung zugrunde liegt:

Zwischen der Zündung und der Beendigung des Wärmeausgleiches (Höchsttemperatur) vergehen immer 3 bis 4 Minuten. Die Höchsttemperatur könnte deshalb nur dann eine „wahre" sein, wenn das ganze System während dieser Zeit in bezug auf Wärmeausgleich mit seiner Umgebung ganz indifferent bliebe. Das ist aber niemals der Fall, es findet vielmehr immer ein Ausgleich — Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe — statt, und dieser Ausgleich beeinflußt natürlich den Gang des Thermometers.

Bei Beginn des Versuchs ist das System etwas kälter wie seine Umgebung, es nimmt daher Wärme auf und das Thermometer steigt pro Minute um beispielsweise + 0,002°. Dieser Gang des Thermometers wird durch den sogenannten „Vorversuch" ermittelt, welcher der Zündung vorangeht. Der Vorversuch dauert mindestens 3 Minuten, gegebenenfalls muß man ihn fortsetzen, bis der Anstieg annähernd konstant wird.

Hat man diese Konstanz erreicht, so schließt man am Ende einer Minute den Zündstrom. Wenn die Zündung richtig erfolgt ist, leuchten die Lampen des Vorschaltwiderstandes blitzartig auf und schon nach wenigen Sekunden beobachtet man mit freiem Auge ein immer schnelleres Ansteigen des Quecksilberfadens im Thermometer. Die nächsten 2 bis 3 Minuten liest man daher nicht mit der Lupe ab, sondern mit freiem Auge und nur annähernd. Wenn das Thermometer wieder zur Ruhe gekommen ist, beginnt man wieder mit der Lupe abzulesen. Jetzt ist das Wasser wärmer als seine Umgebung. Das Thermometer bleibt manchmal 1 bis 2 Minuten scheinbar ganz stehen und dann beginnt es langsam zu fallen. Es beginnt nun der sogenannte „Nachversuch", bei welchem man wiederum den Gang des Thermometers bis zur Konstanz, mindestens aber 5 Minuten verfolgt.

Beispiel aus der Niederschrift eines Versuches.

Einwage: 1,0800 g Kohle.
Temperatur des Raumes: 19,0°.
Temperatur des Wassermantels: 17,5°.

Thermometer: P.T.R. 54603.

	Minute:	Ablesung:		
Vorversuch	0	16,603	> + 0,001	Mittel + 0,002°
	1	16,604	> + 0,003	
	2	16,607	> + 0,002	
	3	16,609	> + 0,002	
	4	16,611	Zündung	
Hauptversuch	5	17,8		
	6	18,7		
	7	19,15		
	8	19,194		
	9	19,194	> — 0,001	
	10	19,193	> — 0,004	Mittel — 0,004°
Nachversuch	11	19,189	> — 0,004	
	12	19,185	> — 0,004	
	13	19,181	> — 0,004	
	14	19,177	> — 0,004	
	15	19,173		

Eine bestimmte Höchsttemperatur bei der calorimetrischen Verbrennung gibt es nicht. Der letzte Anstieg des Thermometers fällt

schon wieder zusammen mit dem langsamen Abfall, wie er im Nachversuch festgestellt wird. Eine auf die Minute bestimmte Höchsttemperatur ist aber auch gar nicht nötig; denn durch die vorhergehende Strahlungskorrektur erfolgt für jede Minute ein rechnerischer Ausgleich, und es ist somit gleichgültig, welche Ablesung man als Höchsttemperatur annimmt. Auf jeden Fall nehme man als Höchsttemperatur erst diejenige Ablesung an, bei welcher ein konstanter Temperaturabfall erfolgt, das ist selten vor der vierten oder fünften Minute der Fall[1]).

Auf die von Regnault-Pfaundler (Poggendorfs Annalen 1886, 129) angegebene genaue Formel für die Berechnung der Strahlungskorrektur sei hier nur verwiesen. Für den Laboratoriumsgebrauch genügt eine einfachere Formel. Man kann annehmen, daß bis zu dem Punkt, wo das Thermometer in seinem Anstieg den halben Weg zurückgelegt hat (in dem angeführten Beispiel ist der halbe Weg schon nach einer Minute erreicht), der Wärmeaustausch gleich ist dem Mittel der Beobachtungen im Vorversuch und Nachversuch. In allen folgenden Minuten liegen die Temperaturen der Höchsttemperatur so nahe, daß der Wärmeaustausch der gleiche ist, wie ihn der Nachversuch ergibt. Auf Grund dieser Überlegung berechnet man, indem man die Ermittelungen des Vorversuchs und Nachversuchs mit umgekehrten Vorzeichen einsetzt, die Strahlungskorrektur, die „wahre" Temperaturdifferenz und endlich auch die gesamte Wärmeentwicklung wie folgt:

Abgelesene Temperatur	Korrektur des Thermometers laut Prüfungsschein	
Min. 10 = 19,193	+ 0,005	19,198°
„ 4 = 16,611	− 0,010	÷ 16,601°
Scheinbare Temperaturdifferenz		2,597°

Strahlungskorrektur:

für Minute 4—5 $= \frac{-0{,}002 + 0{,}004}{2} = +0{,}001$

„ „ 5—10 $= 5 \cdot 0{,}004 = +0{,}020$ $\qquad +0{,}021°$

Wahre Temperaturdifferenz	2,618°
Wasserwert	2753 W.E.
Gesamte Wärmeentwicklung	7207,4 W.E.

In dieser gesamten Wärmeentwicklung sind an „fremden" Wärmetönungen enthalten:

1. die Verbrennungswärme des Zünddrahtes,
2. die Bildungswärme der Salpetersäure,
3. die Bildungs- und Lösungswärme der Schwefelsäure.

Die Zündungswärme berechnet man aus der Verbrennungswärme von reinstem Eisendraht (Klavierdraht), welche 1600 W.E. pro Gramm beträgt. Für die ganz dünnen Zünddrähtchen aus Eisendraht gibt dies gewöhnlich 2,4 bis 2,6 W.E. pro Zentimeter. Verwendet man Baumwollfaden für die Zündung, so ist dessen Verbrennungswärme pro Längeneinheit zu ermitteln und nicht nach Gewicht, da der Feuchtigkeits-

[1]) Die erhaltenen Resultate lassen sich auch graphisch auswerten (vgl. Ostwald-Luther-Drucker, Physikochemische Messungen).

gehalt schwankt. Die Stromwärme kann sowohl bei Eisendraht wie auch bei Platindraht vernachlässigt werden bezw. wird sie in den Wasserwert miteinbezogen.

Die sich bei der Verbrennung bildende Salpetersäure stammt aus dem Stickstoff, der im komprimierten Sauerstoff oder in dem Rest Luft in der Bombe enthalten ist. Es bildet sich um so mehr Salpetersäure, je lebhafter der Brennstoff verbrennt. Die Bildungswärme der Salpetersäure beträgt nach Berthelot (Thermochemische Messungen) 227 W.E. pro 1 g HNO_3, das ist 1,43 W.E. pro 1 ccm Zehntel-Normalsalpetersäure. Durchschnittlich bilden sich 3 bis 5 ccm, seltener bis zu 7 oder 8 ccm $n/_{10}$-HNO_3.

Der Schwefel des Brennstoffs verbrennt in der Bombe, zum Unterschied von der technischen Feuerung, welche nur SO_2 liefert, zu SO_3, die sich in dem Wasser zu H_2SO_4 löst. Das Mehr an Wärme, welches durch die Oxydation von SO_2 zu SO_3 und durch die Lösung des SO_3 im Wasser entsteht, beträgt 732,7 W.E. pro 1 g H_2SO_4, oder 22,5 W.E. für jedes Prozent Schwefel im Brennstoff.

Schwefelsäure und Salpetersäure werden zusammen ermittelt nach einer Methode, welche von Langbein (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 1227; 1900) angegeben wurde. Der Inhalt der Bombe wird quantitativ in ein Kochglas gespült und die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben. Hierauf titriert man die Gesamtsäure mit Zehntel-Normalbarytlösung unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator. Dann setzt man 20 ccm $n/_{10}$-Sodalösung zu und kocht abermals etwas auf. Das Bariumnitrat setzt sich mit der Sodalösung um zu Bariumcarbonat.

Die erkaltete Lösung samt dem Niederschlag wird zu einem bestimmten Volumen (250 ccm) aufgefüllt und ein aliquoter Teil (200 ccm) abfiltriert. Im Filtrat wird der Verbrauch an Soda durch Titration mit $n/_{10}$-Salzsäure unter Zusatz von Methylorange ermittelt.

Beispiel: Verbrannt 1,0800 g Kohle.

Titration.

Gesamtsäure	12,50 $n/_{10}$	Sodazusatz . .	20,00 $n/_{10}$
ab für HNO_3	2,00 $n/_{10}$	zurücktitriert:	
H_2SO_4	10,50 $n/_{10}$	in 200 ccm =	
S (1 ccm $n/_{10}$		14,40 $n/_{10}$, d. i.	
0,0016 g) = ...	0,0168 g	in 250 ccm .	18,00 $n/_{10}$
oder pro 1 g Kohle .	0,0155 g	Soda verbraucht	2,00 $n/_{10}$ HNO_3

Calorimetrische Korrektur.

S	HNO_3
22,5 W.E. × 1,55% = 34,9 W.E.	2,00 . 1,43 W.E. = 2,9 W.E.

Hat man die Korrekturen für die Zündung und Bildung von Salpeter- und Schwefelsäure angebracht, so hat man die reine Verbrennungswärme des Brennstoffes unter Bildung von flüssigem Wasser. Man muß nunmehr, um den „Heizwert" zu erhalten, die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers abziehen. Wie in der Einleitung zum Kapitel Heizwert dargelegt, setzt sich das Verbrennungswasser zusammen aus der Feuchtigkeit und aus verbranntem Wasserstoff. Man

muß also die Menge des Verbrennungswassers pro 1 g Brennstoff ermitteln. Die genaueste Methode ist natürlich die Elementaranalyse, eventuell vereinfacht durch Weglassen der Kohlenstoffbestimmung.

Es wäre nun naheliegend, die Bestimmung des Verbrennungswassers gleich mit der calorimetrischen Verbrennung zu vereinigen. Diesen Gedanken brachte Kröker zur Ausführung, indem er seine Bombe mit zwei Ventilen und seitlichen Anschlußrohren versah. Es sollte dadurch möglich werden, den Gasinhalt der Bombe nach der Verbrennung zunächst unter seinem eigenen Druck durch Absorptionsapparate mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure zu leiten. Zum Schluß leitet man getrocknete Luft durch die Bombe, indem man diese in einem Ölbad auf 110° erwärmt.

Diese Methode ist jedoch nicht genau und bei näherer Betrachtung auch nicht praktisch. Der verwendete Sauerstoff ist niemals ganz trocken, ferner binden Schwefelsäure und Salpetersäure immer einen Teil des entstehenden Wassers. Auch muß man auf die Zugabe von 10 ccm Wasser in das Innere der Bombe und damit auf die Bestimmung von Schwefel- und Salpetersäure verzichten. Das hat den weiteren Nachteil, daß diese Säuren die Bombe angreifen. Endlich wird die Bombe bei diesem Verfahren ihrem eigentlichen Gebrauch auf Stunden entzogen, auch ist der Bombe das Erwärmen im Ölbad bei 110° auf die Dauer nicht zuträglich.

Bei der Heizwertbestimmung gleichartiger Brennstoffe kann man nun das Verbrennungswasser rechnerisch mit annähernder Genauigkeit ermitteln, und zwar auf Grund des Gesetzes von der Konstanz der Reinkohle (Aufhäuser, Vorlesungen über Brennstoffkunde), welches besagt, daß Brennstoffe der gleichen Herkunft annähernd gleichen Wasserstoffgehalt haben, wenn man diesen auf 100 Teile Reinkohle bezieht. Jedes Prozent Wasserstoff macht in der Verdampfungswärme 54 W.E. aus ($0,01 \times 9 \times 600$ W.E.). Wenn es also gelingt, den Wasserstoff bis auf 0,5% genau anzunehmen, so macht man einen Fehler von höchstens 27 W.E., in Wirklichkeit sogar bedeutend weniger, weil alle Kohlen bedeutend weniger als 100% brennbare Substanz enthalten. Das Verfahren wird indessen noch viel genauer (bis auf 0,25% Wasserstoff), wenn man die Beziehungen zwischen dem Wasserstoffgehalt und dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (Verkokung) zu Hilfe nimmt und sich dafür eine Tabelle anlegt.

Beispiel:

Wasser	2,5%	Wasserstoffgehalt der brennbaren Substanz	5,25%
Asche	8,0%		
Brennbare Substanz	89,5%		
	100,0%		

Verbrennungswasser:

a) aus dem Wasserstoff . . . . $0,0525 \times \frac{89,5}{100} \times 9 = 0,4229$ g

b) aus der Feuchtigkeit . . . . $= 0,0250$ g

zusammen . . . . . $= 0,4479$ g

mal 600 W.E. pro Gramm . . . $= 269$ W.E.

Ausrechnung: Die endgültige Ausrechnung des Heizwertes ist — unter Zugrundelegung der sämtlichen vorgenannten Zahlenbeispiele — dann folgende:

Gesamte Wärmeentwicklung	7207,4 W.E.
ab für 7 cm Zünddraht = 0,0105 g × 1600 W.E. . . .	16,8 ,,
ab für 2 ccm $n/_{10}$-HNO_3	2,9 ,,
Verbrennungswärme von 1,0800 g Kohle	7187,7 W.E.
d. i. für 1,0000 g	6655 ,,
ab für 1,55% S	35 ,,
ab für Verdampfungswärme von 0,4479 g Verbrennungswasser	269 ,,
Heizwert	6351 W.E.

Die calorimetrischen Bestimmungen müssen natürlich mindestens zweimal ausgeführt werden, bei anfänglich schlechter Übereinstimmung bis zur guten Übereinstimmung. Heizwertbestimmungen von hochwertigen Kohlen sollen auf mindestens 15 bis 20 W.E., solche von minderwertigen Kohlen auf 20 bis 30 W.E. übereinstimmen.

Wenn man den Heizwert umrechnen will, beispielsweise den Heizwert der lufttrockenen Probe auf 100 Teile Reinkohle, so darf man nicht direkt proportional umrechnen. Man muß vielmehr berücksichtigen, daß in dem Heizwert die Verdampfungswärme der Feuchtigkeit mit enthalten ist. Rechnet man auf einen neuen Feuchtigkeitszustand um, so muß man dem Heizwert immer erst die Verdampfungswärme der Feuchtigkeit „gutschreiben", dann erst rechnet man proportional um und zieht von dem Resultat die Verdampfungswärme für die Feuchtigkeit im neuen Zustand ab:

Wasser: 2,5%, Asche: 8,0%, brennbare Substanz: 89,5%,
Heizwert: 6351 W.E.

Daraus berechnet sich der Heizwert der brennbaren Substanz zu:

$$(6351 + 0{,}025 \,.\, 600) : 89{,}5 = 7113 \text{ W.E.}$$

Allgemeines. Die Verbrennungswertbestimmung in der Berthelot-Mahlerschen Bombe ist gewiß nicht die einfachste, aber unzweifelhaft die genaueste Methode für die Bestimmung des Heizwertes und als solche heute allgemein anerkannt und eingeführt. Die Methode erfordert große Aufmerksamkeit bei der Vorbereitung und bei der Versuchsausführung und weiterhin eine verständige Behandlung der empfindlichen Apparatur. Vor allem müssen die Ventile und Gewinde und die isolierten Teile der Bombe sorgfältig behandelt werden. Wenn die Bombe außer Gebrauch ist, müssen die Gewinde getrocknet und leicht eingefettet werden.

Die Arbeit mit der Bombe erfordert natürlich die gleichen Vorsichtsmaßregeln wie der Umgang mit komprimierten Gasen überhaupt, ist aber dann auch nicht weiter gefährlich. Es empfiehlt sich nur, auf gute Beschaffenheit der Bleiringe und der Ventile zu achten und die Bomben mindestens alle drei Jahre einmal auf Druckfestigkeit nachprüfen zu lassen.

Es ist verschiedentlich versucht worden, an Stelle des Sauerstoffs unter Druck, gebundenen Sauerstoff in Form von Oxydationsmitteln für die calorimetrische Verbrennung zu verwenden. Unter den Calorimetern dieser Art ist eine neuzeitliche Ausführung, das Calorimeter von Parr (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 911; 1903). Trotz sehr guter konstruktiver Durchbildung hat die Methode von Parr, bei welcher Natriumsuperoxyd angewandt wird, wie alle Methoden mit gebundenem Sauerstoff den grundsätzlichen Fehler, daß die Korrekturen für fremde chemische Wärmetönungen relativ viel zu groß und dabei ungenau sind. Schon allein die Vereinigung der Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd, Wasser und Schwefelsäure mit den alkalischen Bestandteilen des Oxydationsmittels gibt eine Wärmetönung von ganz unsicherer Größe. Das Parrsche Calorimeter kann daher wohl nur dann gebraucht werden, wenn es sich um die vergleichsweise Heizwertbestimmung ganz gleichartiger Brennstoffe handelt. (Vgl. auch Constam und Rougeot, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1800; 1906.)

Flüssige Brennstoffe[1]).

Das rohe Erdöl, der einzige natürliche flüssige Brennstoff, scheidet für die unmittelbare Verwendung im Rohzustand fast vollständig aus. Die flüssigen Brennstoffe, wie sie in der Technik verwendet werden, sind somit alle künstliche Produkte. Sie sind Destillate oder Destillationsrückstände oder Gemische von beiden und leiten sich als solche in der Hauptsache von zwei Stammsubstanzen ab, nämlich vom Steinkohlenteer und vom Erdöl.

Die flüssigen Brennstoffe aus Erdöl und Steinkohlenteer.

Stammsubstanz	Destillate				
	Leichte (f. Explosionsmotoren)	Mittlere (für Verbrennungsmotoren)		Schwere (für Verbrennungsmotoren)	Rückstand (für Feuerung)
Erdöl	Benzin bis 150° spez. Gew. 0,70–0,75	Leuchtöl (Petroleum) 150–270° spez. Gew. 0,80–0,83		Gasöl (Mittelöl) 270°–300° spez. Gew. 0,85–0,88	Heizöl (Masut in Rußland, Pacura in Rumänien). Die Rückstände werden z. T. auch auf Schmieröl verarbeitet.
Steinkohlenteer	Leichtöl (Rohbenzol) bis 170° spez. Gew. 0,91–0,96	Mittelöl (Naphthalinöl) 170–230° spez. Gew. 1,02	Schweröl 230–270° spez. Gew. 1,04	Anthracenöl 270–350° spez. Gew. 1,10	Pech weiches, mittelhartes oder hartes Material, als Bindemittel für Steinkohlenbriketts verwendet.

[1]) Vgl. dazu: Aufhäuser „Brennstoff und Verbrennung" (Verlag des Hauptausschusses für Wärmewirtschaft beim Verein Deutscher Ingenieure, Berlin 1920).

Die Verarbeitung dieser beiden Stammsubstanzen und die dabei erhaltenen Hauptfraktionen sind vorhergehend wiedergegeben. Vom verbrennungstechnischen Standpunkt aus interessieren jedoch nicht die eigentlichen Fraktionen, sondern nur die Siedegrenzen in weiterem Sinne. Man hat deshalb nur zu unterscheiden zwischen leichten, mittleren und schweren Destillaten einerseits und Destillationsrückständen andererseits.

Die leichten Destillate, also Rohbenzin und Rohbenzol, werden durch wiederholte Destillation (Rektifikation) und teilweise auch Raffination auf die bekannten Handelssorten mit bestimmten Siedegrenzen und bestimmten spezifischen Gewichten weiterverarbeitet.

Die mittleren und schweren Destillate haben durch die Ausbreitung der Verbrennungsmotoren (Dieselmotoren) als „Treiböle“ große Bedeutung erlangt und werden eigens für diese Zwecke in großen Mengen hergestellt, aber fast nur als Mischfraktionen und unter weitgehender Verschiebung der Siedegrenzen. Dabei ist zu bemerken, daß man in der Bewertung des Destillationsgrades an Steinkohlenteer und Erdöl einen verschiedenen Maßstab anlegt und die Fraktionen aus Erdöl immer als einen Grad „leichter“ ansieht und bezeichnet, als die betreffenden Fraktionen des Steinkohlenteeres bei dem gleichen Temperaturbereich. So gilt das Gasöl, welches streng genommen erst über 270° und bis 300° abgenommen wird, bei der Erdöldestillation noch als „Mittelöl“, während man bei der Teerdestillation schon von 230° an von „Schweröl“ spricht.

Die an die leichten Destillate unmittelbar angrenzenden „mittleren“ sind für den Explosionsmotor nicht mehr brauchbar, weil sie erst bei höherer Temperatur vergasen. Umgekehrt sind sie aber auch für den Verbrennungsmotor nicht geeignet, weil sie zu schnell und verpuffungsartig wegbrennen und daher aus dem Rahmen einer gleichmäßig fortschreitenden Verbrennung herausfallen. Sie kommen deshalb für beide Arten von Motoren nicht in Betracht und das ist auch der Grund, warum das eigentliche „Leuchtöl“ oder „Petroleum“ als Brennstoff nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Das „Gasöl“, das wichtigste Treiböl für Dieselmotoren, hat heutzutage bei dem großen Bedarf mit der ursprünglichen Begrenzung auf 270° bis 300° fast nichts mehr gemein. Ein Siedebeginn unter 250° ist fast die Regel, nicht selten aber geht er auch bis auf 200° herunter. Umgekehrt enthält das Gasöl fast immer auch über 300° siedende Bestandteile. Ein gutes Gasöl soll mindestens 90 Vol.-Prozent bis 300° übergehender Bestandteile enthalten und keine über 350° siedenden.

Das als Treiböl (oder auch Heizöl) hergestellte Steinkohlenteeröl ist ebenfalls immer ein Gemisch, und zwar enthalten die leichteren Sorten vorwiegend Mittelöl und Schweröl, die schwereren dagegen Schweröl und Anthracenöl. Ein gutes Steinkohlenteeröl soll mindestens 60 Vol.-Prozent bis 300° übergehender Bestandteile enthalten. Es wird also beim Steinkohlenteeröl immer mit einem bedeutenden Anteil hochsiedender Anteile gerechnet.

Der Braunkohlenteer, welcher in Deutschland aus bitumenreichen Braunkohlen durch den Schweelprozeß, oder als Nebenprodukt beim Generatorbetrieb gewonnen wird, liefert bei der Verarbeitung auf Paraffin ebenfalls einen flüssigen Brennstoff, der dem Petroleum-Gasöl entspricht und unter den Namen Braunkohlenteeröl, Braunkohlengasöl, Paraffinöl, Rotöl bekannt ist. Die Gasöle aus Braunkohlenteer sind schwerer (0,88 bis 0,91) als die Petroleumgasöle.

Ähnliche Gasöle werden auch bei der Destillation von bituminösen Schiefern und anderen Materialien erhalten.

Eine Klasse für sich bildet bei den flüssigen Brennstoffen der Spiritus sowohl nach seiner pflanzlichen Herkunft als auch nach seiner chemischen Natur als Alkohol.

Allgemeine Gesichtspunkte für die Untersuchung. Die Untersuchungsmethoden für die festen Brennstoffe lassen sich nur im Prinzip auf die flüssigen übertragen. Ausschlaggebende und oft sogar alleinige Bedeutung haben die für die flüssigen Brennstoffe bestimmten Spezialmethoden, welche sich sowohl aus der Art des flüssigen Brennstoffes, als auch besonders aus dem Verwendungszweck ergeben.

In physikalischer Hinsicht sind die flüssigen Brennstoffe homogen. Die Bestimmung rein physikalischer Konstanten, wie z. B. spezifisches Gewicht, Viscosität, Erstarrungspunkt, Siedepunkt usw. bildet daher einen wesentlichen Bestandteil der Untersuchung. Die physikalischen Eigenschaften hängen unter sich und auch mit den chemischen, nach bestimmten Gesichtspunkten zusammen, so daß bei gleichartigen Brennstoffen die Feststellung, daß sich eine Eigenschaft geändert hat, schon Schlußfolgerungen auf alle anderen Eigenschaften zuläßt. Hat man beispielsweise von zwei gleichartigen Treibölen eine „leichtere" und eine „schwerere" Sorte festgestellt, so wird die „leichtere" nicht allein das kleinere spezifische Gewicht haben, sondern auch dünnflüssiger, leichter entzündlich, niedriger siedend und höher im Heizwert usw. sein, als die „schwerere".

In chemischer Hinsicht sind die flüssigen Brennstoffe, abgesehen vom Benzol und Spiritus, chemisch zwar nicht einheitlich, aber sie bestehen, zum Unterschied von den festen Brennstoffen, aus gut erkennbaren Typen von chemischen Verbindungen, in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe. Bekannt ist der Unterschied zwischen den Destillaten des Steinkohlenteers einerseits, welche vorwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Derivate enthalten, und den Destillaten des Erdöles und des Braunkohlenteers andererseits, welche vorwiegend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Die Tatsache, daß der neuerdings aus Steinkohlen hergestellte sog. Tieftemperaturteer ebenfalls aliphatische Verbindungen enthält, hat die chemische Erkenntnis der flüssigen Brennstoffe wesentlich vertieft und ihr eine große Bedeutung verliehen.

Diese typischen chemischen Verbindungen können in den flüssigen Brennstoffen qualitativ und vielfach auch quantitativ bestimmt werden, woraus sich für die Beurteilung wichtige Schlußfolgerungen ergeben.

Die betreffenden Untersuchungsmethoden lassen sich indessen nicht immer in allgemeingültige Vorschriften fassen. Grundsätzlich gelangt man aber immer zum Ziel, wenn man die Arbeitsmethoden der organischen Chemie sinngemäß ins Technische überträgt.

Art und Umfang der Untersuchung richten sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck, und hier muß unterschieden werden zwischen den flüssigen Brenn- und Heizstoffen im allgemeinen und den Betriebsstoffen für Motoren im besonderen. In den weitaus meisten Fällen wird die Untersuchung mit dem Motorenbetrieb zusammenhängen.

Während bei den flüssigen Heizstoffen (Ölfeuerung) ebenso wie bei den Kohlen der Heizwert den einfachsten und unmittelbarsten Maßstab bildet, müssen an die Motorenbetriebsstoffe bestimmte Anforderungen gestellt werden, die unabhängig sind vom Heizwert und für sich allein maßgebende Bedeutung besitzen. Man muß dabei unterscheiden zwischen den Explosionsmotoren (Kraftwagen und Flugzeuge) und den eigentlichen Verbrennungsmotoren (Dieselmotoren, Glühkopfmotoren usw.). Gemeinsam ist allen Motoren der „Viertakt" des Arbeitsvorganges, welcher sich zusammensetzt aus: 1. Ansaughub, 2. Verdichtungshub, 3. Verbrennungs- oder Arbeitshub und 4. Auspuffhub. Verschieden dagegen sind die Zufuhr des Brennstoffs und die Art der Zündung.

Der Explosionsmotor arbeitet nach dem Prinzip des Gasmotors. Er unterscheidet sich von diesem dadurch, daß er nicht an einen Vorrat von fertigem Gas gebunden ist, sondern er bereitet sich sein Gas selbst mittels des Vergasers. Durch die Saugwirkung der Luft im Vergaser wird der Brennstoff vergast, zum Teil auch in feinste Nebeltröpfchen übergeführt und gelangt zusammen mit Luft in den Verbrennungszylinder, wo das explosible Gemisch verdichtet und dann am Ende des zweiten Hubes (Frühzündung) oder zu Beginn des dritten Hubes (Spätzündung) durch einen elektrischen Funken entzündet wird. Der Explosionsmotor braucht daher immer einen Brennstoff, dessen Siedegrenzen tunlichst unter 100° und in keinem Falle höher als 150° liegen, der also schon bei gewöhnlicher Temperatur eine wirksame Dampfspannung besitzt. Diesem Anspruch genügen nur Kohlenwasserstoffe von kleinem Molekül, wie sie im Benzin und Benzol vorhanden sind, und der Äthylalkohol (Spiritus). Der Versuch, auch höhere Kohlenwasserstoffe, z. B. Leuchtpetroleum durch Vorwärmung oder durch Mischen mit niedrigen zu verwenden, bleibt immer ein sehr unvollkommener Notbehelf. Für die Untersuchung dieser Betriebsstoffe ist also in erster Linie wichtig die Destillationsprobe, im einfachsten Fall die Verdunstungsprobe.

Der eigentliche Verbrennungsmotor oder Gleichdruckmotor (Dieselmotor) arbeitet ohne vorhergehende Vergasung. Das Treiböl wird vielmehr gegen Ende des zweiten Hubes (Verdichtung) in den Verbrennungszylinder eingespritzt und entzündet sich nun selbst in der durch die Kompression erhitzten Luft, daneben manchmal auch (aber unsicher) an den heißen Wandungen des Zylinders. Hier wird also kein fertiges Gas verbrannt. Trotzdem verläuft auch diese Ver-

brennung rein gasförmig, indem unmittelbar vor der Verbrennung durch die bloße Erwärmung oder durch leichte Spaltung sich Öldämpfe bzw. Ölgas aus dem Treiböl bilden.

Die Eignung eines Brennstoffes für den Verbrennungsmotor wird ebenfalls am besten durch die Destillationsprobe erkannt. Der Brennstoff soll keine niedrig siedende Anteile (unter 200°) mehr enthalten und in der Hauptsache bis 300° sieden. Enthält der Brennstoff größere Mengen von Bestandteilen, die über 300° sieden, oder gar undestillierbare Bestandteile (freier Kohlenstoff, Asphalt usw.), so verläuft die Verbrennung unvollkommen, oder es treten schwer verbrennliche Krusten im Zylinder, Rußbildung und andere Kennzeichen einer unvollkommenen Verbrennung auf.

Soll ein flüssiger Brennstoff zur gewöhnlichen Verfeuerung (Ölfeuerung) dienen — es wird sich in einem solchen Falle fast immer um Destillationsrückstände oder schwere Destillate handeln —, so erstreckt sich die Untersuchung in gleicher Weise wie bei festen Brennstoffen zuerst auf die Ermittelung des Heizwertes. Weiterhin bestimmt man das spezifische Gewicht, den Wassergehalt, Flammpunkt und Brennpunkt. Endlich ist für solche Heizöle von besonderer Bedeutung die Bestimmung der Viscosität bei verschiedenen Temperaturen, um ein Bild zu bekommen von der erforderlichen Vorwärmung.

Probenahme. (Vgl. dazu den Abschnitt „Probenahme“ im Allgemeinen Teil dieses Handbuches.) Die Probenahme von Benzin und Benzol oder von dünnen Treibölen bis zu einer Viscosität von etwa 3 bei 20°, also z. B. Teeröl, Gasöl, bietet keine Schwierigkeit und ist in einfacher Weise mittels eines Hebers oder eines Schöpfgefäßes auszuführen. Schwierig wird die Probenahme, wenn das Material dickflüssig ist oder wenn es grobe Beimengen von Wasser, Schlamm oder Bodensatz enthält.

Bei derartigem Material, wie Teer, Masut usw., erfolgt die Probenahme am sichersten, solange der Kesselwagen oder der Tank angewärmt ist, oder während des Überpumpens.

Aus Behältern nimmt man die Probe mittels eines genügend langen Rohres von 4 bis 5 cm Durchmesser; am unteren Ende des Rohres befindet sich eine Verschlußvorrichtung, welche durch einen Draht, der durch das Rohr hindurchgezogen wird, bedient werden kann.

Man senkt das Rohr bei geöffnetem Verschluß langsam bis auf den Boden des Behälters, um eine „Kernprobe“ aus der ganzen Ölmasse zu erhalten; sodann schließt man das Rohr und nimmt es heraus. Diese Art der Probenahme muß natürlich an mehreren Stellen wiederholt werden. Man kann auch so verfahren, daß man eine mit Schrot beschwerte Flasche oder Blechkanne benützt und diese mit einem Stopfen verschließt, der durch einen Draht herausgezogen werden kann. Man senkt dieses Gefäß bis zu bestimmter Höhe in die Ölschicht ein und füllt es sodann durch Herausziehen des Stopfens. Die Probenahme muß natürlich in verschiedenen Höhen der Ölschicht wiederholt werden; die so erhaltenen Proben werden gemischt.

Enthält das Material, wie z. B. dicker Teer, sehr viel Wasser, so ist der Versuch, dieses sichtbar beigemengte Wasser bei der Probenahme im richtigen Verhältnis mit zu entnehmen, ganz aussichtslos und zwecklos. Man nimmt vielmehr die Probe so wasserfrei wie möglich. Die Bestimmung des beigemengten Wassers, welches mit dem eigentlichen Wasser-„Gehalt" des Materials nichts zu tun hat, gehört in einem solchen Falle nicht zu der Probenahme, sondern zu einer besonderen Schätzung und Berechnung, die sich, mit entsprechenden Hilfsmitteln durchgeführt, auf die ganze Ausdehnung des Behälters zu erstrecken hat. Das gleiche gilt übrigens auch von festen, schlammförmigen Absonderungen, z. B. Anthrazen, die sich besonders im Winter auf dem Boden der Behälter vorfinden. Man sollte jedoch in jedem Falle die chemische Natur solcher schlammigen Absonderungen durch qualitative Untersuchung feststellen.

Äußere Beschaffenheit.

Klarheit, Durchsichtigkeit und Farbe sind bei den flüssigen Brennstoffen nur von geringer Bedeutung. Ausgeprägt sind sie nur bei den ganz leichten und mittleren Destillaten. Diesbezügliche Angaben können wohl zur Vervollständigung des Untersuchungsbefundes dienen, weitergehende Schlußfolgerungen setzen sehr große Erfahrung des Beobachters voraus.

Feste Beimengungen, die im Öl als Suspension enthalten sind, werden bestimmt, indem man das Öl mit einem geeigneten Lösungsmittel am Rückflußkühler erwärmt. Die ungelösten Bestandteile werden auf einem quantitativen aschefreien Filter gesammelt und ausgewaschen. Man wägt sie nach dem Trocknen und kann, indem man das Filter weiterhin verascht, auch Menge und Art der eventuellen mineralischen Beimengungen bestimmen.

Teeröl für Dieselmotoren soll nicht mehr als 0,3% feste, in Xylol unlösliche Bestandteile enthalten.

Physikalische Eigenschaften.

Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Brennstoffen ist im wesentlichen die gleiche wie bei den Schmierölen. Bezüglich der Ausführung wird daher auf den Abschnitt „Schmieröle" dieses Handbuches verwiesen. Nachfolgend sind hauptsächlich die kritischen Gesichtspunkte hervorgehoben, die sich für die Auswertung der Untersuchungsbefunde ergeben.

Das spezifische Gewicht ist die einfachste Kennzeichnung der flüssigen Brennstoffe und wird daher fast immer bestimmt. Der Steinkohlenteer und seine Destillate haben mit Ausnahme des Leichtöles immer ein spezifisches Gewicht größer als 1 und unterscheiden sich dadurch von allen anderen Produkten aus Erdöl oder Braunkohlenteer. Bei gleichartigen Produkten, wie z. B. Teeröl und Gasöl, bildet das spezifische Gewicht den einfachsten Vergleichsmaßstab für die Güte, und zwar um so mehr, je leichter das Produkt ist. Jedoch ist die aus-

schließliche Bewertung des Benzins nach dem spezifischen Gewicht nicht begründet und kann zu Täuschungen führen, weil das spezifische Gewicht des Benzins sich durch Mischung in bestimmter Richtung beeinflussen läßt.

Die genauesten Methoden für die Bestimmung sind das Pyknometer und die Mohr-Westphalsche Wage. Für technische Zwecke genügen jedoch auch gute Aräometer. Voraussetzung ist, daß der Meßbereich des Aräometers nicht zu groß ist (keine Universalinstrumente von 0,75 bis 1,50!).

Bei dicken Materialien, wie Teer usw., ist die Benutzung des Pyknometers umständlich und ungenau. In diesem Falle ersetzt man das Pyknometer vorteilhaft durch einen genau geeichten Meßkolben. Je größer man diesen nimmt, um so genauer wird sich dann die Bestimmung auch auf diesem Wege ausführen lassen. Der Temperaturkoeffizient für die Umrechnung des spezifischen Gewichts auf 15° stimmt für Petroleumdestillate mit der von Mendelejeff aufgestellten Tabelle überein.

Die Viscosität oder Zähflüssigkeit (vgl. Bd. III, Abschnitt „Schmiermittel"), in diesem Falle besser „Flüssigkeitsgrad" genannt, wird mittels des Viscosimeters von Engler bestimmt. Bei Treibölen soll die Viscosität nicht größer sein als 2,5 Englergrade bei 20°. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so ist die Bestimmung der Viscosität bei höheren Temperaturen nicht mehr erforderlich. Sollen dickere Öle als Treiböle verwendet werden, so ist für die Viscosität bei 100° mindestens die gleiche Anforderung zu stellen und praktisch durch Vorwärmung des Treiböles zu erreichen.

Von besonderer Bedeutung ist die Viscosität bei den Heizölen, die ja entsprechend ihrer Natur als schwere Destillate oder Destillationsrückstände immer dickflüssig sind, manchmal sogar bei gewöhnlicher Temperatur fest (z. B. Teer, Rohnaphthalin). Die Heizöle werden deshalb vor Eintritt in die Feuerung immer vorgewärmt. Die Viscositätsbestimmung ist dann bestimmend für den Grad der Vorwärmung.

Flammpunkt und Brennpunkt (vgl. Bd. III, Abschnitt „Mineralöle"). Unter dem „Flammpunkt" oder „Entzündungspunkt" versteht man diejenige Temperatur, bei welcher ein Öl erstmals und kurz aufflammt, wenn man eine Zündflamme der Oberfläche leicht nähert. Die Temperatur des Flammpunktes ist abhängig von der Dampfspannung der niedrigst siedenden Anteile, die in dem Öl enthalten sind und wird daher schon durch sehr kleine Mengen von solchen weitgehend beeinflußt (herabgedrückt). Unter „Brennpunkt" versteht man diejenige Temperatur, bei welcher die Verbrennung zu einer dauernden wird, wenn man die Erwärmung über den Flammpunkt hinaus fortsetzt.

Bei den leichtsiedenden Betriebsstoffen des Explosionsmotors, deren Flammpunkt bei Zimmertemperatur oder gar unter 0° liegt, fallen Flammpunkt und Brennpunkt praktisch zusammen. Bei Teeröl oder Gasöl beträgt der Temperaturunterschied 10 bis 30°. Größere Temperaturdifferenzen deuten auf ungleichmäßige Zusammensetzung, d. h.

auf sehr weite Siedegrenzen, oder auf Anwesenheit von niedrigsiedenden Anteilen oder Krackprodukte hin. Bei den schweren Destillaten und den Rückständen wird der hochliegende Flammpunkt bereits beeinflußt durch Zersetzungsvorgänge, die Ähnlichkeit mit dem Krackprozeß haben.

Der Flammpunkt gilt als Gradmesser für die Feuergefährlichkeit eines Brennstoffes bei der Lagerung und auf dem Transport. Weiterhin will man aus dem Flammpunkt erkennen, ob sich der Brennstoff im Motor leicht und mit Sicherheit entzündet. Diese Erkenntnis ist indessen, wie noch gezeigt werden soll, nicht ohne Einschränkung möglich.

Flammpunkt und Brennpunkt werden in gleicher Weise wie bei Schmierölen, entweder im offenen Tiegel oder im geschlossenen Apparat von Pensky-Martens bestimmt. Die Bestimmung im geschlossenen Apparat gibt immer etwas niedrigere, aber auch genauere Resultate als im offenen Tiegel. Für die Bestimmung im offenen Tiegel empfiehlt sich der von Marcusson angegebene Apparat; man kann aber auch den Tiegel unmittelbar, d. h. ohne Sandbad erwärmen. Voraussetzung für die Genauigkeit der Flammpunktsbestimmung im offenen Tiegel sind: geschützte Aufstellung, frei von Luftzug, langsames Erhitzen (2 bis 5° pro Minute, in der Nähe des Flammpunktes noch langsamer) und genaue Thermometer. Am besten eignen sich auch für den offenen Tiegel die für den Pensky-Martens-Apparat eigens angefertigten geeichten Thermometer.

Für gewöhnlich genügt die Bestimmung im offenen Tiegel, und zwar um so mehr, je höher der Flammpunkt liegt. Bei niedrigen Flammpunkten (unter 80° im offenen Tiegel) oder bei Schiedsanalysen muß jedoch auch die Bestimmung im geschlossenen Apparat ausgeführt werden, zumal die bei Treibölen vorgeschriebene unterste Grenze für den Flammpunkt, d. i. 65°, sich immer auf den geschlossenen Apparat bezieht. Ungenau wird die Flammpunktsbestimmung bei Treibölen, welche Wasser enthalten und dabei einen Flammpunkt haben, der in der Nähe von 100° liegt.

Die Bedeutung des Flammpunktes für die Entzündung im Motor ist keine unmittelbare, weil alle Motoren mit Kompression arbeiten und diese der Dampfspannung des Brennstoffes entgegenwirkt. Beim Explosionsmotor ist dieser Umstand, wie überhaupt die Flammpunktsbestimmung, nicht von Bedeutung, denn dadurch, daß der Brennstoff erst vergast und mit Luft gemischt wird, und weiterhin dadurch, daß die Zündung durch einen elektrischen Funken erfolgt, ist die Entzündung des Gasgemisches eine sichere, sofern der Betriebsstoff überhaupt nur genügend niedrig siedende Bestandteile enthält.

Beim Dieselmotor dagegen soll sich das Treiböl von selbst in der durch die Kompression hoch erhitzten Luft entzünden und diese Selbstentzündungstemperatur hat mit der Flammpunktsbestimmung eigentlich gar nichts mehr gemein. Constam und Schläpfer (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 352; 1913) und Holm (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 273; 1913) haben die Selbstentzündungstemperatur von Treibölen

in Luft bestimmt und gefunden, daß sie bei Gasölen über 450°, bei Teerölen sogar über 600° liegt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die gewöhnliche Flammpunktsbestimmung für beide Arten von Treibölen Temperaturen zwischen 70 bis 100° ergibt. Bei diesen Selbstzündungstemperaturen ist aber noch nicht einmal der Kompressionsdruck des Motors (30 bis 35 Atmosphären) berücksichtigt, durch den sich die Selbstzündungstemperatur sicher noch weiter erhöht.

Unter diesen Umständen spricht alles für die Annahme, daß die Zündung im Dieselmotor überhaupt nicht von dem unveränderten Öl ausgeht, sondern von Ölgas, das sich durch die Zersetzung in der Wärme bildet. Darauf beruht auch die Anwendung von besonderen „Zündölen", mit denen man die Motoren — besonders bei Teerölbetrieb — anlaufen läßt und die man weiterhin bei schwer entzündlichen Ölen in kleinen Mengen dauernd zusetzt. Es steht jedenfalls fest, daß die Benzol-Kohlenwasserstoffe des Teeröles sich bedeutend schwerer zersetzen und entzünden, als die aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Petroleumgasöles und des Braunkohlenteeröles. Als Zündöle eignen sich also nur die beiden letztgenannten, vorzüglich aber das Braunkohlenteeröl.

Für die Beurteilung der Frage, ob sich ein Treiböl im Dieselmotor leicht und sicher entzündet, hat daher die Flammpunktsbestimmung nur einen orientierenden Wert. Bei Treibölen, deren Flammpunkte übereinstimmen oder selbst 20 bis 25° auseinander liegen, wird jedenfalls dasjenige besser zünden, welches das größere Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenstoff aufweist (vgl. Elementaranalyse).

Stockpunkt. Bei genügender Abkühlung werden die flüssigen Brennstoffe immer schwerflüssiger und schließlich salbenartig fest. Man nennt diesen Punkt den „Stockpunkt" oder „Erstarrungspunkt". Manche Treiböle erstarren nicht gleichmäßig durch die ganze Masse, sondern scheiden beim Abkühlen schon vor der vollständigen Erstarrung einzelne gelöste Bestandteile ab, so z. B. können sich aus Teerölen Anthracen und Naphthalin, aus Braunkohlenteerölen Paraffin vorzeitig abscheiden. Praktisch ist aber auch diese teilweise Erstarrung schon von Bedeutung.

Die praktische Bedeutung des Stockpunktes liegt darin, daß die Behälter und Rohrleitungen, besonders an Bord von Schiffen, sehr oft der Winterkälte ausgesetzt sind, so daß die Pumparbeit durch Erstarren oder auch schon durch Schwerflüssigkeit behindert oder ganz unmöglich wird. Man muß daher mit einer bestimmten Temperatur rechnen können, oberhalb welcher mit Sicherheit kein Erstarren eintritt. Diese Temperatur liegt für Treiböle bei minus 15°. Petroleumgasöl entspricht dieser Anforderung in den meisten Fällen sehr vollkommen, Steinkohlenteeröl verhält sich verschieden, je nach dem Destillationsgrad und den gelösten Bestandteilen. Braunkohlenteeröl dagegen zeigt häufig vorzeitige Abscheidung von Paraffin und kann dadurch sogar von Petroleumgasöl unterschieden werden. Die Bestimmung des Stockpunktes wird in gleicher Weise ausgeführt wie bei

den Schmierölen. Eine sehr praktische, vor allem durchsichtige Kältemischung mit genauer Temperatureinstellung kann man sich herstellen, indem man feste Kohlensäure in denaturiertem Spiritus auflöst. Wenn ein Treiböl bei minus 15° noch flüssig bleibt, so ist es meist überflüssig, den tatsächlichen Stockpunkt noch zu ermitteln.

Chemische Untersuchung.

Wassergehalt. Flüssige Brennstoffe vermögen im allgemeinen nur sehr wenig Wasser vollkommen zu lösen, sind aber selten ganz wasserfrei. Ein Wassergehalt bis zu 1% bei Steinkohlenteeröl, bis zu 0,5% bei Gasölen ist deshalb durchaus normal. Bei dickflüssigen Produkten, wie Teer und Masut ist der Wassergehalt im allgemeinen größer und ohne erkennbare Regel; hier handelt es sich aber zum Teil nicht mehr um gelöstes, sondern um mechanisch festgehaltenes Wasser.

Die Wasserbestimmung wird nach dem Verfahren von Marcusson (Mitteilungen des Material-Prüfungsamtes, 1904, 48) ausgeführt durch Destillation mit Xylol. Für höher siedende Produkte kann man an Stelle von Xylol auch wasserfreies Petroleum oder wasserfreies Teeröl verwenden, die man sich für diese Zwecke eigens durch Destillation herstellt. Das bei der Destillation mit Xylol öfters auftretende lästige Stoßen kann man vermeiden, wenn man in den Destillationskolben zunächst nur Xylol bringt. Das zu untersuchende Öl selbst wird nach dem Abwägen in weiterem Xylol gelöst und in einen Tropftrichter gefüllt, der mit dem Destillationskolben verbunden ist. Sobald das Xylol im Kolben lebhaft siedet, läßt man die Xylolölmischung durch den Tropftrichter eintreten, wobei man den Zutritt leicht so regulieren kann, daß kein Stoßen auftritt.

Aschegehalt. Die Herstellung der flüssigen Brennstoffe durch Destillation bringt es mit sich, daß sie nur sehr wenig Asche enthalten, Treiböle in der Regel weniger als 0,1%. Nur Rohteer, der manchmal etwas Flugasche mit enthält, und Destillationsrückstände des Erdöles machen davon eine Ausnahme.

Zur Bestimmung der Asche läßt man 5 bis 10 g Öl in einen Platintiegel vorsichtig abbrennen und verascht den kohligen Rückstand. Bei sehr dünnflüssigen Produkten kann man das Fortreißen von Ascheteilchen mit Sicherheit vermeiden, wenn man nach dem Vorgang von Holde (Untersuchung der Schmiermittel) so verfährt, daß man sich aus zusammengerolltem aschefreien Filtrierpapier einen Docht herstellt und mittels dieses das Öl abbrennen läßt.

Benzin, Benzol usw. enthalten, wenn sie klar sind, fast gar keine Asche. Will man in solchen Betriebsstoffen die Asche bestimmen, so muß man mindestens 100 ccm durch Destillation oder Verdunsten auf 20 ccm einengen und dann diese 20 ccm durch vorsichtiges Erwärmen vollends verdunsten.

Aschegehalte von weniger als 0,05% sind praktisch gleich Null zu setzen.

Elementaranalyse. Die flüssigen Brennstoffe enthalten als Hauptbestandteile nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Annähernd frei von Sauerstoff sind indessen nur die leichten Destillate wie Benzin und Benzol. Bei Gasölen beträgt der Gehalt an Sauerstoff 1 bis 2%, zunehmend mit der Viscosität, bei Steinkohlenteerölen wegen des Gehaltes an Phenolen 2,0 bis 4,5%. Am größten und ganz unregelmäßig ist der Sauerstoffgehalt bei den dickflüssigen Produkten, so beim rohen Steinkohlenteer und ganz besonders bei den asphaltreichen Destillationsrückständen des Erdöles.

Der Stickstoff ist ein unregelmäßiger Nebenbestandteil ohne jede Bedeutung; er kommt, und auch da in sehr kleiner Menge, nur in Steinkohlenteerprodukten in Form von Aminen vor. Dagegen enthalten die flüssigen Brennstoffe immer Schwefel, und zwar in zunehmender Menge mit der Destillationstemperatur. Gasöle enthalten durchschnittlich 0,5% Schwefel, Steinkohlenteeröle und besonders Braunkohlenteeröle in der Regel mehr; Destillationsrückstände des Erdöles 2 bis 4% und mehr.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden durch die Elementaranalyse bestimmt. Produkte, deren Siedebeginn über 150° liegt, können direkt im Schiffchen ausgewogen werden. Niedrig siedende Substanzen wägt man (vgl. Gattermann, „Die Praxis des organischen Chemikers") in kleinen Glasfläschchen oder Glascapillaren ab und bringt sie dann in das Verbrennungsrohr. Die allerleichtesten Destillate bringt man überhaupt nicht direkt in das Verbrennungsrohr, sondern wägt sie in einem U-Rohr ab, welches mit dem hinteren Ende des Verbrennungsrohres verbunden wird. Der Sauerstoff bezw. die Luft streicht durch dieses U-Rohr und vergast die darin enthaltene Flüssigkeit. Zum Schluß hilft man der Vergasung nach, indem man das U-Rohr in ein heißes Wasserbad setzt. Das U-Rohr muß in jedem Falle zurückgewogen werden.

Die Verbrennung von Treibölen usw. muß mit besonderer Vorsicht geschehen, am besten mit absichtlicher Verzögerung. Man kann die Verbrennung verzögern, indem man das Schiffchen mit pulverförmigem Kupferoxyd füllt, das Öl von diesem aufsaugen läßt und dann nochmals eine Schicht Kupferoxyd darauf streut. Ebenso kann man das Schiffchen mit dem Öl der ganzen Länge nach mit einem etwas kleineren Schiffchen zudecken. Man erwärme das Schiffchen zu Anfang nur mit heißen Kacheln und nicht mit der Flamme, auch kann es zweckmäßig sein, den Sauerstoff zeitweise abzustellen. Bei der Verbrennung von Benzin, Benzol usw., die man im U-Rohr vergast, verwendet man am besten anfangs nicht Sauerstoff, sondern Luft und nur zum Schluß reinen Sauerstoff. Bei der Darstellung der Untersuchungsergebnisse ist es nützlich, aus dem Prozentgehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff das Atomverhältnis der beiden Elemente zueinander zu berechnen. Man erkennt daran sofort den Unterschied zwischen Petroleumgasöl und Braunkohlengasöl einerseits und Steinkohlenteeröl andererseits. Die Verhältniszahl selbst ist der bedeutsamste Faktor für die Brauchbarkeit eines Treiböles im Dieselmotor.

Art des Treiböles	Kohlenstoff C %	Wasserstoff H %	Sauerstoff O %	Freier Wasserstoff $H - \frac{O}{8}$	Atomverhältnis $H : \frac{C}{12}$
Petroleumgasöl	84,50	13,50	2,00	13,25	1,88 : 1
Braunkohlenteeröl	85,75	11,65	2,60	11,32	1,58 : 1
Steinkohlenteeröl	89,50	7,50	3,00	7,12	0,95 : 1

Schwefel. Der Schwefel kann in gleicher Weise wie bei den festen Brennstoffen in Verbindung mit der calorimetrischen Verbrennung, oder auch durch Verbrennen nach Art der Elementaranalyse bestimmt werden. Handelt es sich um leichte Brennstoffe mit einem Siedepunkt bis zu etwa 200°, und hat man größere Mengen davon zur Verfügung, so kann man ähnlich wie beim Leuchtgas die Schwefelbestimmung in der Weise ausführen, dass man mittels einer Dochtlampe eine bestimmte Menge verbrennt und die Verbrennungsgase durch zwei Waschflaschen mit Wasserstoffsuperoxyd hindurch saugt.

Heizwert. Bei den leichten flüssigen Brennstoffen kann der Heizwert in gleicher Weise wie bei Leuchtgas mittels des Calorimeters von Junkers bestimmt werden (vgl. S. 352). In der Ausrüstung des Calorimeters ist dafür eine eigene Vergasungslampe in Verbindung mit einer Wage vorgesehen.

Im allgemeinen wird jedoch der Heizwert flüssiger Brennstoffe mittels der calorimetrischen Bombe bestimmt. Öle von einem Siedepunkte höher als 150° wägt man direkt ab in kleinen Porzellantiegelchen, die man in das Platinschiffchen einsetzt. Niedriger siedende Destillate verschließt man in Gelatinekapseln oder in kleine, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, die man mit einer Gelatinekappe (halbe Gelatinekapsel) verschließt. Die Verbrennungswärme der Gelatinekapsel (in jeder Apotheke zu haben) wird in einer größeren Partie bestimmt, die man sich eigens für diese Zwecke beschafft (4350 bis 4380 W.E. pro Gramm). Die calorimetrisch geeichten Kapseln müssen in einer gut schließenden Flasche kühl und im Dunkeln aufbewahrt werden. Ein weiteres, aber nicht so gutes Hilfsmittel ist es, die Flüssigkeit von einem gepreßten Blöckchen aus Filtrierpapier aufsaugen lassen und dann zu verbrennen. Diese Blöckchen (von Schleicher und Schüll, Düren, hergestellt) müssen natürlich auch calorimetrisch geeicht sein. Als Regel beim Calorimetrieren von flüssigen Brennstoffen hat zu gelten, daß der Versuch in allen Teilen schon vorbereitet ist, bevor man die Substanz abwägt. Man muß ferner darauf achten, daß die Wärmeentwicklung in keinem Falle größer wird als 8000 W.E. Eine größere Wärmeentwicklung kann bei Flüssigkeiten mit großer Dampfspannung, z. B. Rohnaphthalin, für die Bombe gefährlich werden.

Der Heizwert der wichtigsten Treiböle zeigt charakteristische zahlenmäßige Unterschiede. Bei Teerölen geht er bestenfalls wenig über

9000 W.E. hinaus (8800 bis 9200 W.E.). Bei Gasölen aus Petroleum liegt der Heizwert über 10 000 W.E. (bis 10 250 W.E.). Bei Gasöl aus Braunkohlenteer dagegen etwas unter 10 000 W.E. (9750 bis 9900 W.E.). Steinkohlenteeröl oder Beimischung von Steinkohlenteeröl können daher durch die Heizwertbestimmung sehr wohl erkannt werden.

Untersuchung durch Destillation
(vgl. Bd. III, Abschnitt „Steinkohlenteer").

Die fraktionierte Destillation oder Siedeanalyse ist für alle Motorenbetriebsstoffe die wichtigste Untersuchungsmethode. Alle anderen

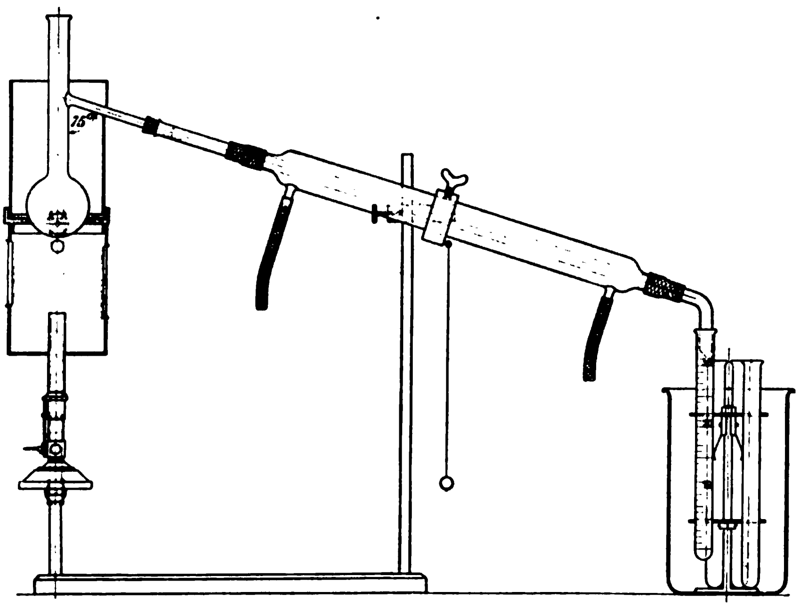


Fig. 5. Apparatur für Siedeanalyse.

Untersuchungsmethoden und Konstanten geben in bestimmten Fällen weder sicheren noch vollkommenen Aufschluß, während umgekehrt der erfahrene Beobachter — wenn es not tut — aus der Siedeanalyse allein schon entscheiden kann, ob ein flüssiger Brennstoff für Motore geeignet ist. Diese Bedeutung der Siedeanalyse ist darin begründet, daß der Verbrennungsvorgang im Motor immer eine Vergasung des Brennstoffes voraussetzt. Dies gilt natürlich ganz besonders für die Betriebsstoffe des Explosionsmotors, welche schon bei gewöhnlichen Temperaturen vergasen sollen.

Die Siedeanalyse wird als ununterbrochene (kontinuierliche) Destillation ausgeführt. Die diskontinuierliche Ausführung ist nur bei ganz leichten Betriebsstoffen mit einer Siedegrenze unterhalb 150° angebracht.

Die Grundlage für die Einheitlichkeit der Siedeanalyse bildet der Englersche Destillationskolben.

Der Kolben hat 150 ccm Inhalt, die Füllung beträgt 100 ccm. Ubbelohde (vgl. Holde, Untersuchung der Schmiermittel) hat den Destillierapparat auch in allen übrigen Teilen verbessert und Normen dafür aufgestellt. Der Kühler soll 60 cm lang sein. Der Kolben sowohl als der Brenner sind mit einem Wind- und Wärmeschutz in Form entsprechender Blechmäntel (beim Brenner mit Glimmerfenstern) umgeben. Der regulierbare Brenner kann verschieden hochgestellt werden. Sämtliche Teile sind an einem eigenen Doppelstativ angebracht, welches den raschen und immer gleichbleibenden Aufbau des gesamten Apparates gestattet. Als Vorlage dienen Reagensgläser, auf denen eine Einteilung bis zu 0,2 ccm angebracht ist.

Abgesehen von der Normalisierung des Kolbens und des Kühlers liegt der Vorzug des Apparates vor allem in dem Wind- und Wärmeschutz für den Destillierkolben und den Brenner. Die Vorlagen können natürlich ebensogut durch anderweitige, graduierte Glasgefäße ersetzt werden.

Ist der Apparat zusammengestellt und gefüllt, so erwärmt man langsam, bis die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Derjenige Temperaturgrad, bei welchem der erste Tropfen am Kühlerende herabfällt, gilt als Siedebeginn. Man reguliert den Verlauf der Destillation so, daß etwa zwei Tropfen in der Sekunde aus dem Kühler herabfallen. Die Destillate werden am besten von 25 zu 25° abgenommen, da die flüssigen Brennstoffe, insbesondere die Treiböle fast immer Mischfraktionen sind. Die Destillation ist beendet, wenn entweder keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist, oder wenn im Kolben sich aus dem Rückstand Zersetzungsdämpfe zu entwickeln beginnen. Wenn bei höheren Temperaturen feste Abscheidungen beobachtet werden, oder auch nur zu erwarten sind (z. B. Anthracen aus schwerem Teeröl oder besonders viel Naphthalin), so stellt man von etwa 250° an die Wasserkühlung ab. Treten solche Abscheidungen im Kühler auf, so notiert man immer die dazu gehörige Temperatur und hat dann einen einfachen Nachweis z. B. für Naphthalin (bei etwa 220° beginnend), oder für Anthrazen (bei etwa 270° beginnend). Man bestimmt die Menge der erhaltenen Destillate meist nach dem Volumen. Liegen die Siedegrenzen jedoch sehr weit auseinander, oder treten feste Abscheidungen in größeren Mengen auf, so führt man die Destillation nach Gewichtsprozenten durch. Von den Destillaten stellt man die äußere Beschaffenheit (Klarheit, Farbe und eventuell Abscheidung), tunlichst auch das spezifische Gewicht fest. Der Destillationsrückstand wird heiß ausgegossen und nach dem Erkalten dem Volumen oder dem Gewicht nach bestimmt. Der sich ergebende Rest wird als Destillationsverlust betrachtet. Bei dem Destillationsrückstand ist die Feststellung des Aggregatzustandes in der Hitze und in der Kälte besonders wichtig. Je weicher und flüssiger der Rückstand auch in der Kälte ist, um so weniger ist er für den Motor gefährlich. In erster Linie entscheidend ist natürlich die Menge. Man kann den Rückstand weiterhin verwenden, um Untersuchungen auf Paraffin,

Asphalt usw. anzustellen, oder um eine Aschebestimmung auszuführen. Der normalisierte Destillationsapparat steht natürlich nicht überall zur Verfügung, ebenso wie sich die Vorschriften der Methode nicht immer und in allen Teilen einhalten lassen. So z. B. gibt es Teere, die infolge hohen Wassergehaltes so stark stoßen, daß es nicht möglich ist, 100 ccm in den Kolben zu füllen, ebenso wie sich ganz allgemein Schwierigkeiten ergeben für alle Produkte mit sehr weiten Siedegrenzen, als z. B. Rohteer und rohes Erdöl. Für alle diese Fälle merke man sich, daß jede sinngemäß ausgeführte Destillation brauchbare Ergebnisse liefert, zumal dann, wenn man die Ergebnisse graphisch aufträgt und zu einer Siedekurve verbindet (Temperatur als Ordinate, Prozente Übergegangenes als Abszisse). Das graphische Verfahren verdient auch deshalb den Vorzug, weil es eine scharfe Begrenzung der Fraktionen überhaupt gar nicht gibt, so daß die zahlenmäßige Darstellung immer etwas zusammenhanglos und „eckig" bleibt.

In manchen Fällen wird auch die Destillation unter vermindertem Druck gute Dienste leisten. Ein Beispiel dieser Art ist weiter unten bei „Asphalt" beschrieben.

Auch für die Untersuchung der leichten Betriebsstoffe wie Benzin und Benzol kann man die kontinuierliche Siedeanalyse verwenden. Sie ist indessen dafür weniger geeignet, einmal deshalb, weil bei niedrig siedenden Stoffen die Abgrenzung der Fraktionen gegeneinander sehr schwierig ist und zum anderen, weil es in der Hauptsache darauf ankommt, die unter 100° siedenden Anteile sehr scharf von denen über 100° zu trennen. Dazu eignet sich besser die Destillation im Wasserbad, welche den weiteren Vorteil hat, daß die Zersetzung durch Überhitzung vermieden wird. Man verfährt bei der Destillation im Wasserbad am besten nach der von Dieterich (Analyse und Wertbestimmung der Motoren-Benzine usw.) angegebenen Methode: ein Fraktionskolben von 500 ccm Inhalt wird mit 300 ccm Benzin gefüllt, dem man zweckmäßig ein paar Siedesteinchen zufügt. Nachdem man den Kolben mit dem Kühler verbunden hat, erhitzt man auf dem Drahtnetz ganz langsam, um den Siedebeginn festzustellen. Man geht in der Destillation nicht weiter als etwa 85 bis 90°, worauf man aufhört und den Kolben abkühlen läßt. Sodann bringt man den Kolben möglichst tief in ein Flüssigkeitsbad, bestehend aus einer Chlorcalciumlösung (spez. Gewicht 1,31, enthaltend 34% wasserfreies, geschmolzenes Chlorcalcium). Der Siedepunkt dieser Lösung liegt bei 110°. Man destilliert in diesem Flüssigkeitsbad so lange, als überhaupt noch etwas übergeht, und trennt dadurch die bis 100° übergehenden Anteile von den höher siedenden. Wenn nichts mehr übergeht, nimmt man den Kolben heraus und bestimmt entweder den Restgehalt oder destilliert weiter. Sofern es auf die Bestimmung des Siedebeginnes nicht ankommt, kann man auch von Anfang an im Flüssigkeitsbad destillieren.

Die sehr wichtige Unterscheidung des Motorenbenzins nach den Siedegrenzen erfolgt am besten nach der ebenfalls von Dieterich angegebenen Grundlage:

Bezeichnung des Betriebsstoffes	Spez. Gew.	Bis 100° sollen übergehen mindestens Vol. %	Siedepunkt der schwersten Anteile bei höchstens ° C	Verdunstungsprobe: längstens
Leichtbenzine .	0,650—0,700	90	125°	< 2 Stunden
Mittelbenzine .	0,701—0,730	70	140°	< $2^1/_2$ „
Schwerbenzine	0,731—0,750	25—20	150—170°	3—4 „
90er Benzol. .	0,880—0,885	90	120°	$3^1/_2$ „

Im Zusammenhang mit der Destillationsprobe stehen sozusagen als äußerste Ausläufer der Methode einerseits die Verdunstungsprobe, das ist die freiwillige Destillation ohne besondere Erwärmung, und andererseits die Verkokungsprobe als forcierte, zerstörende Destillation.

Die Verdunstungsprobe. Die Anforderung an die Automobilbetriebsstoffe, möglichst schnell und restlos zu vergasen, kann in einfacher Weise durch die Verdunstungsprobe erkannt werden. Die Methode setzt natürlich voraus, daß man, um vergleichbare Resultate zu erhalten, immer unter denselben Versuchsbedingungen arbeitet. Dieterich (Untersuchung der Motorenbenzine) hat auch diese Methode praktisch ausgebildet und in folgender Vorschrift zusammengefaßt:

Man bringt 10 ccm des Benzins auf ein Uhrglas von 10 cm Durchmesser und 1 cm Tiefe. Das Uhrglas wird an einem zugfreien Ort aufgestellt. Die Temperatur soll sich zwischen 15 und 20° halten. Gute Betriebsstoffe verdunsten dabei schnell, gleichmäßig und ohne Rückstand. Nach dem genannten Autor braucht Leichtbenzin weniger als 2 Stunden, mittleres Benzin höchstens 2 bis $2^1/_2$ Stunden, schweres Benzin $2^1/_2$ bis 3 Stunden, 90er Benzol bis zu $3^1/_2$ Stunden, denaturierter 95%iger Sprit $4^1/_2$ bis 5 Stunden. Beimengungen von schweren Kohlenwasserstoffen sind an der unvollkommenen Verdunstung, ebenso wie am Rückstand zu erkennen.

Die Verkokungsprobe ist, entgegen vielen Angaben in der Literatur, zur allgemeinen Anwendung auf die flüssigen Brennstoffe nicht geeignet. Sie hat nur Sinn für solche Brennstoffe, die einen festen Kern von freiem Kohlenstoff enthalten, also nur für Steinkohlenteer und für Steinkohlenteeröle. Asphalthaltige Erdölprodukte geben natürlich auch einen Koksrückstand, mit dessen Ermittelung sich aber nichts anfangen läßt. Ebenso ist die Verkokungsprobe bei Treibölen aus Petroleum oder Braunkohlenteer wertlos, weil sie in der Ausführung auf ein ziemlich willkürliches „Anbrennen" hinausläuft.

Die Ausführung der Verkokungsprobe bei Steinkohlenteer und Teeröl ist die gleiche wie bei den Kohlen. Insbesondere liegt es in dem Grundgedanken der Verkokung, daß man von Anfang an so stark und so scharf wie nur möglich erhitzt. Man darf also nicht etwa im Anfang schwach erhitzen, d. h. abdestillieren und nur den verbleibenden Rest verkoken. Der geringe Gehalt an freiem Kohlenstoff, der in fast jedem Teeröl enthalten ist, wirkt bei der Verkokungsprobe als Kern für die Zersetzung der hochsiedenden wasserstoffärmsten Anteile und es ergibt sich so ein kohliger Rückstand, dessen Menge nicht mehr als 3% be-

tragen soll. Die ausschließliche Beurteilung eines Teeröles auf Grund der Verkokungsprobe ist indessen nicht zulässig.

Bestimmung und Unterscheidung von Einzelbestandteilen.

Freier Kohlenstoff. Der rohe Steinkohlenteer enthält immer sogenannten freien Kohlenstoff. (In Wirklichkeit ist dieser „freie" Kohlenstoff nur sehr arm an Wasserstoff, aber nicht ganz frei davon.) Die Menge schwankt zwischen 3% bei den ganz dünnflüssigen Teeren, und 30% bei Dickteer. In sehr geringer Menge ist freier Kohlenstoff auch in vielen Steinkohlenteerölen enthalten. Die Menge des freien Kohlenstoffs in Steinkohlenteeröl soll nicht größer sein als 0,2%, da der freie Kohlenstoff dem Verbrennungsvorgang im Motor nicht zu folgen vermag. Umgekehrt kann der dünne Steinkohlenteer (Vertikalofenteer, Kammerofenteer) für Dieselmotoren verwendet werden, wenn er nur wenig freien Kohlenstoff enthält, wobei man dann allerdings die Grenze des Gehaltes an freiem Kohlenstoff bis zu 3% erweitern muß.

Man bestimmt den freien Kohlenstoff in Treibölen und in dünnen Teeren nach Köhler (Dingl. Journ. 270, 233), indem man 10 g des Materials mit einer Mischung von gleichen Teilen Toluol und Eisessig am Rückflußkühler erwärmt. Die Dauer der Erwärmung soll nicht unter 2 Stunden betragen (Verfasser). Man filtriert durch zwei ineinander geschobene quantitative Filter, die gleiches Gewicht haben und wäscht so lange mit heißem Toluol aus, bis dieses farblos abläuft. Auf das Auswaschen (bis zu 12 mal) ist besondere Sorgfalt zu verwenden, da sonst das Ergebnis zu hoch ausfällt. Man trocknet beide Filter bei 120° und ermittelt den Gehalt an freiem Kohlenstoff aus der Gewichtsdifferenz.

Naphthalin (Schmelzpunkt 80°, Siedepunkt 218°, Dampfdruck des reinen Produktes 19 mm bei 100°) ist vorwiegend im Mittelöl enthalten, welches daher auch als „Naphthalinöl" bezeichnet wird. Wenn ein Mittelöl größere Mengen von Naphthalin enthält, so scheidet sich dieses bei der Destillation zwischen 200 bis 250° im Kühler ab.

Man bestimmt den Naphthalingehalt, indem man die Abscheidung im Kühler mit der Fraktion 200 bis 250° vereinigt und durch Erwärmen gleichmäßig verflüssigt. Sodann kühlt man das ganze in Eiswasser. Das sich abscheidende Naphthalin wird abgenutscht und durch Pressen zwischen Filterpapier oder durch Aufstreichen auf einen unglasierten Tonteller von dem anhängenden Teeröl befreit.

Rohnaphthalin, das ist ein mit Teeröl vermengtes, mehr oder minder schmieriges Produkt, wird neuerdings als Heizöl verwendet. In diesem Falle ist es oft zweckmäßig, den anteiligen Gehalt an Naphthalin und an Teeröl zu bestimmen. Man verfährt dabei wie oben, d. h. man kühlt auf 0° ab und trennt das Naphthalin vom Teeröl durch Abnutschen. Das im Steinkohlenteeröl gelöste Naphthalin verbrennt im Dieselmotor anstandslos mit. Die Verbrennung von Rein- oder Rohnaphthalin dagegen für sich allein ist noch nicht restlos gelungen, da hierbei starke Rußbildung und andere Erscheinungen einer unvollkommenen Verbrennung auftreten.

Anthracen (Schmelzpunkt 217°, Siedepunkt 351°). Schon von 270° an und besonders über 300° treten bei der Destillation von Teeröl im Kühler Abscheidungen von Anthracen bezw. Anthracenderivaten auf. Vielfach scheidet sich rohes Anthracen auch als grüner Bodensatz im Anthracenöl ab (daher der Name „Grünöl"). Nach Spilker (Kokerei und Teerprodukte der Steinkohlen) enthält das Anthracenöl 6 bis 10% rohes Anthracen und ist über 60° gut flüssig.

Das Anthracen verbrennt im Dieselmotor nur dann gut, wenn es vollkommen und in nicht zu großer Anreicherung gelöst ist, am besten in Mischungen von Anthracenöl mit Schweröl, oder mit Schweröl und Mittelöl.

Anthracen und damit auch Anthracenöl und nicht hartes Steinkohlenteerpech können durch die Liebermannsche Farbenreaktion nachgewiesen werden. Nach Luck, der diese Methode quantitativ ausgebildet hat (vgl. Bd. III, „Steinkohlenteer"), verfährt man so, daß man das zu untersuchende Material in Eisessig löst und das darin enthaltene Anthrazen durch eine Lösung von Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon oxydiert. Nach Beendigung der Oxydation kühlt man ab und bringt das Anthrachinon durch Zusatz von Wasser zur Ausscheidung. Das abfiltrierte Anthrachinon wird sodann durch Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert, wobei sich das in alkalischer Lösung tiefrote Oxyanthranol bildet.

Kreosote (zwei- und mehrwertige Phenole, deren Ester und Homologe) sind ein regelmäßiger Bestandteil des Steinkohlenteeröles und in noch höherem Maße des Braunkohlenteeröles. Ein mäßiger Gehalt der Treiböle an Kreosoten wirkt bei der Verbrennung im Motor nicht störend. Die in manchen Lieferungsvorschriften verlangte Begrenzung des Kreosotgehalts auf höchstens 2 Vol.-Prozent ist daher in dieser allgemeinen Form zu scharf. Bei größeren Gehalten — von etwa 10% an — verursachen die Kreosote brenzlichen Qualm und Rauch, auch macht sich dann schon die Verminderung des Heizwertes etwas bemerkbar.

Man bestimmt die Kreosote nach Graefe (Laboratoriumsbuch für die Braunkohlen-Industrie) volumetrisch durch Ausschütteln mit Natronlauge. In ein graduiertes Rohr bringt man 20 bis 30 Volumenteile Natronlauge (400 bis 450 g im Liter) und 50 Volumenteile des Treiböles und schüttelt gut durch. Hierauf setzt man das Rohr in heißes Wasser, damit sich die Schichten klar voneinander scheiden. Es bilden sich drei Schichten, deren Menge man nach dem Abkühlen beobachtet: zu unterst die unverbrauchte Natronlauge, zu oberst kreosotfreies Öl und in der Mitte eine dunkle Schicht von Kreosot-Natron. Da man ungefähr annehmen kann, daß die Mittelschicht zur Hälfte aus Kreosot und zur Hälfte aus wäßeriger Natronlauge besteht, so entspricht das halbe Volumen der Mittelschicht dem Volumen des Kreosots. Wenn man also 50 Volumenteile Treiböl angewendet hat, so gibt die Mittelschicht direkt die Volumenprozente Kreosot.

Man kann den Kreosotgehalt auch in der Volumenabnahme des Öles selbst ermitteln, was sich indessen nach Graefe nur für solche Öle eignet, die mehrere Prozente Kreosot enthalten. Bei dieser Methode

verwendet man eine dünnere Natronlauge (150 bis 180 g im Liter) und hat dann nur zwei Schichten: kreosothaltige Natronlauge und kreosotfreies Öl.

Für den qualitativen Nachweis der Kreosote ist nur die erste Methode, diese aber sehr gut geeignet.

Diazobenzolreaktion. Der Nachweis von kleinen und kleinsten Mengen von Phenolen, sowie Kreosoten gelingt mittels der von Graefe angegebenen Diazobenzolreaktion (Chem. Ztg. **30**, 298; 1906), womit es gleichzeitig möglich wird, auch sehr kleine Mengen von Steinkohlenteer- und Braunkohlenteer-Produkten zu erkennen. Das Phenol wird aus dem zu untersuchenden Öl durch Kochen mit Natronlauge (Stärke ungefähr normal) ausgezogen, die wässerige Lösung wird abgekühlt, nötigenfalls auch filtriert. Man bereitet sich nun frisches Diazobenzolchlorid, indem man Anilin in überschüssiger Salzsäure löst und unter nachhaltiger Kühlung mit Eis, tropfenweise mit einer Lösung von Kaliumnitrit oder Natriumnitrit versetzt. Die Überführung des Anilins in die Diazoverbindung gelingt nur bei sehr guter Kühlung. Entwickeln sich zu viele nitrose Gase, so deutet dies darauf hin, daß man nicht genügend gekühlt, oder das Nitrit zu rasch zugesetzt hat. In die Salzsäurelösung des Diazobenzolchlorids gibt man hierauf ebenfalls tropfenweise und unter fortgesetzter Abkühlung den alkalischen Auszug. Sind darin Phenole enthalten, so bildet sich ein intensiv rot gefärbter Diazofarbstoff, der sich löst oder ausscheidet. Die gleichzeitige Ausführung eines sicher positiven Parallelversuches mit Teeröl ist zu empfehlen.

Löslichkeit in Dimethylsulfat. Nach Valenta (Chem. Ztg. **30**, 266; 1906) lösen sich Steinkohlenteeröle vollständig in Dimethylsulfat und können dadurch von Braunkohlenteer- und Petroleumprodukten unterschieden werden. Graefe (Labor.-Buch für die Braunkohlenteer-Industrie) hat diese Löslichkeit eingehend nachgeprüft und gefunden, daß höhere Destillate des Erdöles (von Gasöl aufwärts) fast unlöslich sind in Dimethylsulfat. Löst man ein Gemisch von Steinkohlenteeröl und Petroleumgasöl in dem anderthalbfachen Volumen von Dimethylsulfat, so gibt die eintretende Volumenverminderung direkt den Gehalt an Steinkohlenteeröl an. Braunkohlenteeröle gehen immer etwas mehr mit in Lösung. Untersucht man daher ein Gemisch von Steinkohlenteeröl und Braunkohlenteeröl, so findet man den Gehalt an Steinkohlenteeröl um rund 10% zu hoch, kann aber nach Graefe mit diesem Fehler ziemlich sicher rechnen. Das Dimethylsulfat (spez. Gewicht 1,328, Siedepunkt 188°) hat einen angenehmen Geruch, ist aber außerordentlich giftig. Man muß sich hüten, die Dämpfe einzuatmen.

Asphalt. Unter Asphalt versteht man sauerstoffhaltige Substanzen, die im Erdöl enthalten sind. Sie können sich durch Oxydation vermehren oder auch in Destillaten (z. B. Gasöl) ganz neu bilden. Die Asphalte lassen sich nicht destillieren und bilden aus diesem Grunde einen unerwünschten Bestandteil in Treibölen.

Bei der Bestimmung des Asphalts (vgl. Bd. III, Abschnitt „Schmieröle") unterscheidet man den harten Asphalt, der in Leichtbenzin unlöslich

ist, und den weichen Asphalt, der in Alkohol-Äther unlöslich ist. Die auf dieser Unlöslichkeit beruhende Bestimmung kommt jedoch nur für die allerbesten Gasöle in Betracht, die ganz frei sein sollen von Asphalt.

Es läßt sich voraussehen, daß die größten Mengen von Asphalt in den Erdölrückständen enthalten sind, welche unter dem falschen Namen „Rohöl“ vielfach für Dieselmotore versucht worden sind. Der Asphaltgehalt dieser Erdölrückstände ist je nach Herkunft so verschieden, daß die Frage, ob sich solche Produkte für den Dieselmotor noch eignen, von Fall zu Fall untersucht werden muss. Die Asphaltbestimmung ist für diesen Zweck nicht bloß zu umständlich, sondern auch nicht erschöpfend genug. Man bedient sich vielmehr besser einer in Amerika gebräuchlichen Methode, welche auf folgender Überlegung beruht:

Der Asphalt läßt sich nicht destillieren und dieses ist die einzige Eigenschaft, welcher seiner restlosen Verbrennung im Motor entgegensteht. Dasselbe trifft aber auch für andere noch unbekannte Bestandteile des Erdöles zu, welche, ohne eigentliche Asphalte zu sein, so hoch sieden, oder gänzlich undestillierbar sind, daß sie im Motor ebenfalls nur schlecht verbrennen. Man kann nun die Mindestmenge aller dieser schwer oder gar nicht destillierbarer Substanzen bestimmen, indem man die Erdölrückstände unter verminderten Druck (tunlichst 20 mm) bis 325° abdestilliert. Auch die destillierfähigen Schmieröle gehen hierbei mit über.

Die Vakuumdestillation muß so durchgeführt werden, daß der Rückstand nicht anbrennt. Am besten erhitzt man den Vakuumdestillationskolben nicht direkt, sondern in einer doppelwandigen Asbesttrommel. Ein Kühler ist nicht nötig, man kühlt vielmehr die Vorlage, welche ebenfalls aus einem Destillierkolben besteht. Der im Kolben verbleibende Rückstand darf keine schwarzen Flocken von freiem Kohlenstoff enthalten, was auf Anbrennen hindeuten würde. Er darf überhaupt nicht hart oder spröde sein, sondern soll so weich sein, daß er sich bequem kauen läßt. Die Menge des Rückstandes in Verbindung mit seinem Aggregatzustand ist das Entscheidende, denn je weicher der Rückstand ist, um so eher wird er im gelösten Zustande im Motor noch mitverbrennen.

P a r a f f i n bildet einen charakteristischen Bestandteil der Braunkohlenteeröle, insbesonders des Paraffingasöles. Dieses unterscheidet sich dadurch von dem Petroleumgasöl, welches, wenn es im wesentlichen unter 300° siedet, kein Paraffin enthält. Höher siedende Petroleumprodukte und insbesondere Rückstände dagegen können ebenfalls Paraffin enthalten.

Der Paraffingehalt der Braunkohlenteeröle, wenn er nur einigermaßen bedeutend ist, tritt in die Erscheinung einmal beim Abkühlen (vgl. S. 451: Stockpunkt) und dann bei der Destillation durch Ausscheidung im Kühler. Das Paraffin ist, sofern es im Treiböl vollkommen gelöst ist, ein durchaus wertvoller Bestandteil infolge seiner rein aliphatischen Konstitution, welche die Ölgasbildung befördert. Die Bestimmung des Paraffins in Braunkohlenteerölen erfolgt am besten, nachdem man diese durch Abtreiben bis etwa 250° eingeengt hat. Man bestimmt die Menge des Rückstandes und verwendet einen Teil davon für die Paraffin-

bestimmung nach der Methode von Holde. Man löst das Material in einer Mischung von gleichen Teilen Äther und hochprozentigem Alkohol und kühlt diese Lösung auf minus 20° ab. Sollten sich dabei noch ölige Anteile abscheiden, so setzt man weiter Äther-Alkohol bis zu deren vollständigen Lösung zu. Das ausgeschiedene Paraffin wird unter andauernder starker Kühlung abgenutscht und mit Äther-Alkohol ausgewaschen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe aliphatischen Charakters, entsprechend der Formel C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, kommen besonders im Braunkohlenteeröl vor, in Petroleumgasöl treten sie nur dann deutlich auf, wenn das Gasöl Krackdestillate enthält. Die Feststellung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe dient lediglich dem Identitätsnachweis, da sie ebenso wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe einen wertvollen Bestandteil des Treiböles bilden und vermutlich in der leichten Entzündbarkeit diesen sogar überlegen sind. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können die Sulfogruppe der Schwefelsäure oder Halogene anlagern. Nach Graefe (Labor.-Buch für die Braunkohlenteer-Industrie) kann man beim Schütteln von Braunkohlenteerölen mit konzentrierter Schwefelsäure aus der Volumenverminderung des Öles in roher Annäherung den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmen; er bewegt sich um etwa 30%.

Eine genauere Unterscheidung von Braunkohlenteeröl und Petroleumgasöl ist durch die Bestimmung der Jodzahl möglich. Nach Graefe hat das Braunkohlenteeröl relativ viel höhere Jodzahlen (50 bis 70) als Petroleumgasöle.

Bezüglich der Bestimmung der Jodzahl sei auf Bd. III, Abschnitt „Öle, Fette, Wachse" verwiesen.

Untersuchung von Treibölmischungen.

Steinkohlenteeröl unterscheidet sich in seinen Eigenschaften und Konstanten so stark von Braunkohlenteeröl und Petroleumgasöl, daß es ohne weiteres zu erkennen ist. Das gleiche gilt auch für Mischungen, welche Steinkohlenteeröl in einigermaßen bedeutender Menge enthalten, indem die wichtigsten Konstanten der Mischung durch das Steinkohlenteeröl deutlich beeinflußt werden. Der bestimmte Nachweis von Steinkohlenteeröl in kleinen und kleinsten Mengen ist durch die nachfolgend angegebenen Merkmale und Nachweise möglich. Bei Treibölmischungen wird es sich fast immer um die Beimengungen von Teeröl zu den beiden anderen Produkten handeln. Mischungen von Braunkohlengasöl und Petroleumgasöl dagegen sind seltener, weil sich diese beiden in ihren Eigenschaften so nahe kommen, daß z. B. zwischen den leichtesten Sorten von Braunkohlenteerölen und den schwersten Sorten von Petroleumgasöl nur sehr geringe Unterschiede bestehen. Aus diesem Grunde kann sich aber andererseits die Aufgabe ergeben, festzustellen, ob überhaupt Braunkohlenteeröl oder Petroleumgasöl vorliegt. Die Erkennung an den äußeren Eigenschaften wie Farbe, Geruch usw. ist bei größerer Erfahrung wohl möglich und ist auch ein nützliches Behelfsmittel, aber diese Erfahrung kann nicht allgemein vorausgesetzt werden.

Wenn es sich um den Nachweis von Braunkohlenteeröl handelt, muß man stets bedenken, daß dieses eine eigenartige Mittelstellung zwischen dem Steinkohlenteeröl und Petroleumgasöl einnimmt. Das Gesamtbild der Untersuchungskonstanten beim Braunkohlenteeröl kommt zweifellos dem Petroleumgasöl sehr nahe. Andererseits aber sind bestimmte Einzelbestandteile des Braunkohlenteeröles, deren Menge nicht einmal ausschlaggebend ist (z. B. Kreosote), dieselbe wie beim Steinkohlenteeröl, so daß das Braunkohlenteeröl in den betreffenden Reaktionen, wie auch in den Löslichkeitsverhältnissen keine klare Abstufung gegenüber dem Steinkohlenteeröl zeigt. So leicht es daher ist, Steinkohlenteeröl und Petroleumgasöl nebeneinander zu erkennen, so schwierig wird der Nachweis, wenn daneben auch Braunkohlenteeröl vermutet wird. Man muß in diesem Falle die nachfolgend angegebenen Erkennungsmerkmale in entsprechender Weise miteinander kombinieren und darf sich nie auf eine Reaktion allein verlassen.

Noch schwieriger wird die Entscheidung, wenn dickflüssige Treiböle vorliegen, weil die höheren Destillate des Erdöles ebenso wie die Braunkohlenteeröle paraffinhaltig sind. In diesem Falle, ebenso wie bei Heizölmischungen, entscheidet in erster Linie die Destillationsprobe und die Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Spezifische Reaktion	Steinkohlenteeröl (St)	Braunkohlenteeröl (B)	Petroleumgasöl (P)	Nachweis bzw. Unterscheidung von:	
Diazobenzol-Reaktion:	positiv	positiv	negativ	St und B	P
Kreosote: Volumetrischer (quantitativer) Nachweis mit NaOH.	positiv	positiv	negativ	St und B	P
Löslichkeit in Dimethylsulfat	quantitativ löslich	wenig löslich	fast unlöslich	St	B und P
Liebermannsche Anthrachinon-Reaktion	positiv, besonders in den hochsiedenden Anteilen	negativ	negativ	St	P und B
Feste Abscheidungen bei der Destillation	Naphthalin um 220° Anthracen um 300°	Paraffin um 300°	keine	Indentifizierung der Abscheidungen	
Stockpunkt	—	über minus 15°	minus 15° od. niedriger	B	P
Schwefelgehalt	$> 0{,}75\%$	$> 1{,}0\%$	$< 0{,}75\%$	B	P
Jodzahl (ungesättigte Kohlenwasserstoffe)	—	relativ hoch (50—70)	niedrig[1])	B	P

[1]) Ausgenommen Krackprodukte, die indessen an dem niedrigen Flammenpunkt zu erkennen sind.

Die Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke.

Von

Dipl.-Ing. **A. Zschimmer**, München.

Die Überzeugung von der Wichtigkeit und Notwendigkeit eines einwandfreien Dampfkesselspeisewassers ist hauptsächlich Dank der aufklärenden Tätigkeit der Dampfkesselüberwachungsvereine Gemeingut wohl aller technischen Kreise geworden.

Dampfkessel sind Gegenstände von hohem Wert und ihre Schonung und Erhaltung hängt wesentlich von der Wahl eines geeigneten Speisewassers, seiner zweckmäßigen Aufbereitung und der durch die Beschaffenheit des Wassers bedingten Behandlung des Kessels ab.

Durch die Reinhaltung seiner Heizflächen von Steinbelägen wird der Kessel vor Wärmestauungen in den Blechen und Temperaturspannungen bewahrt. Schon die durch die Vermeidung mäßiger Steinbeläge bedingte Ersparnis an Brennstoffen kann genügen, um die reinen Betriebskosten einer Wasserreinigung zu decken. Die Wasserreinigung vermehrt nicht nur die Betriebssicherheit und vermindert die Reinigungs- und Unterhaltungskosten einer Kesselanlage, sondern sie trägt auch zur Abkürzung der kostspieligen Betriebsunterbrechungen und neben der Verhütung der Steinablagerung auch zur Verringerung der Schlammbildung bei. Starke Verschlammung der Kessel verlängert das Anheizen, führt zur Verlegung der Wasserstandszeiger und durch die Notwendigkeit vermehrten Entschlammens zu nennenswerten Wärmeverlusten.

Die an ein gutes Kesselspeisewasser zu stellenden Anforderungen lassen sich in folgendem zusammenfassen: Es darf keine mechanischen Verunreinigungen enthalten und nicht sauer reagieren. Sein Gehalt an festen und gasförmigen Bestandteilen sei möglichst gering, jedenfalls so niedrig, als er sich bei der Anwendung eines bewährten, der Wasserzusammensetzung entsprechenden Reinigungsverfahrens in dem zur Verfügung stehenden Rohwasser überhaupt erreichen läßt. Es soll auf den Kesselwandungen keine festen Niederschläge erzeugen, möglichst wenig Schlamm abscheiden, keine unnötigen Mengen von kohlensaurem und Ätzalkali, sowie auch kein Öl oder Fett oder höchstens nur Spuren davon enthalten und die Kesselwandungen nicht angreifen.

Zu den Stein- und Schlammbildnern gehören in erster Linie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat, ferner Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde.

Organische Substanzen — Huminsäuren —, Öl und Fett gehen sowohl in den Stein wie in den Schlamm über, zum Teil bleiben sie auch, namentlich in alkalischem Kesselwasser, gelöst. Mineralöle gehen auch teilweise mit dem Dampf fort.

Es ist eine vielfach verbreitete, irrtümliche Ansicht, daß nur Gips Stein und die Erdalkalicarbonate nur Schlamm bilden. Tatsächlich ist je nach dem Vorwalten des einen oder der anderen Bestandteile im Wasser der Stein bald mehr gips-, bald mehr carbonathaltig. Vielfach überwiegen die Carbonate. Häufig ist auch der Stein an verschiedenen Teilen des Kessels von verschiedener Beschaffenheit. Auch die Betriebsführung des Kessels beeinflußt die Art und Menge der Steinablagerung.

Als korrosive Bestandteile kommen Chloride und Nitrate, ferner Sauerstoff und Kohlensäure in Betracht.

Öl und Fett sind wegen ihrer, den Wärmedurchgang hemmenden Wirkung zu fürchten, die das Auftreten von Wärmestauungen in den Blechen begünstigt.

Den hier aufgeführten Anforderungen hat sich die Prüfung des Wassers anzupassen. Sie hat sich zunächst auf das oder die in Betracht kommenden Rohwasser zu erstrecken. In den wenigsten Fällen wird man die Auswahl zwischen mehreren Wassern haben. Wenn dies möglich ist, dann wird man nicht nur auf die Reinheit des Wassers zu sehen haben, sondern auch die Kosten der Herbeischaffung, und die geeignetste, einfachste und billigste Reinigungsart in Betracht ziehen müssen.

Außer dem gereinigten Wasser werden auch die in vielen Betrieben anfallenden und zur Kesselspeisung mit herangezogenen Dampfwasser, meist Niederschlagswasser aus Frisch- oder Abdampf, von denen die letzteren trotz vorhandener Dampfentölung häufig stark ölhaltig sind, dem Chemiker zur Begutachtung überwiesen. Zu nennen sind solche aus Einspritz- und Oberflächenkondensationen, Abwasser aus Dampfheizungen und die von Destillationskühlern abfließenden heißen Kühlwasser. Ferner wird vielfach die Frage nach der Eignung eines Wassers zur Kühlung von Kondensatoren und Destillationsvorrichtungen gestellt.

Nur ausnahmsweise wird es nötig sein, ein Rohwasser nach den Regeln der quantitativen Analyse auf alle seine Bestandteile zu untersuchen. Im allgemeinen wird es, um ein Urteil über seine Eignung zur Dampfkesselspeisung abgeben zu können, genügen, seine Reaktion gegen Rosolsäure, Phenolphthalein und Methylorange festzustellen, die Gesamtmenge der Härtebildner — Kalk und Magnesia — sowie die Art ihrer Bindung, ob an Kohlensäure oder andere Säuren, den Gehalt an freier und Bicarbonatkohlensäure, sowie an Schwefelsäure zu ermitteln, im übrigen aber Chloride, Nitrate, Nitrite und Ammoniak nach dem Ausfall der qualitativen Prüfung schätzungsweise anzugeben.

Hiernach kann man dann über die zweckmäßigste Art der Reinigung entscheiden. Für die Beantwortung dieser Frage ist auch auf die Bauart des Kessels und seine Beanspruchung Rücksicht zu nehmen.

Für Hochleistungswasserrohrkessel soll z. B. möglichst nur ganz reines Wasser (Dampfwasser) verwendet werden, wie überhaupt für Kessel, die schwer zugängliche Heizflächen haben, nur gut gereinigtes Wasser zu benutzen ist. Bei Wassern aus Torfmooren wird man besonders auf Huminsäuren, bei solchen aus Gruben auf freie Schwefelsäure prüfen müssen.

Erklärung der Härte und Verfahren zu ihrer Bestimmung.

Es ist eine alte Übung und war ein praktisch glücklicher Griff, den Gehalt eines Wassers an Kalk und Magnesia als seine Härte zu bezeichnen und unter Umrechnung der Magnesia auf die gleichwertige Menge Kalk in deutschen Härtegraden anzugeben.

Unter einem deutschen Härtegrad versteht man die Lösung von 10 mg Kalk CaO in 1 l Wasser oder von 10 g in 1 cbm. Die gleichwertige Menge Magnesia beträgt 7,19 mg und 7,19 g. Aus der Beobachtung, daß sich beim Kochen des Wassers ein wesentlich aus Carbonaten des Kalkes und der Magnesia bestehender Teil der Härtebildner ausschied, leitete man die Bezeichnung vorübergehende im Gegensatz zur bleibenden, durch Sulfate, Chloride und Nitrate der genannten Erdalkalien bedingten Härte ab. Diese ungenaue Unterscheidungsweise, die einen sicheren, namentlich für technische Zwecke notwendigen Überblick über die Bindung der härtebildenden Basen an Kohlensäure und andere Säuren unmöglich macht, wird noch vielfach gebraucht, so empfehlenswert es auch wäre, die von Soltsien vorgeschlagene deutliche Bezeichnung „Carbonathärte" für die an CO_2 gebundenen Härtebildner allgemein anzuwenden, deren von Lunge eingeführte alkalimetrische Bestimmung einfach und schnell ausführbar ist. Im Gegensatz zur Carbonathärte steht die nicht durch Carbonate bedingte Härte, für die Hundeshagen (Zeitschr. f. öff. Chem. **1907**, 457ff.) die treffende Bezeichnung „Nichtcarbonathärte" vorschlug.

Die ausschließliche Anwendung dieser eindeutigen klaren Bezeichnungen ist namentlich für die technische Wasseranalyse dringend zu empfehlen, um die durch die noch häufig ohne nähere Erläuterung gebrauchte alte Ausdrucksweise hervorgerufene Unsicherheit endgültig zu beseitigen.

Zur Bestimmung der Härte wendet man zweckmäßig schnell ausführbare und doch genaue Ergebnisse liefernde Titrationsverfahren an.

Verfahren von Wartha-Pfeifer.

Bei diesem Verfahren, das in seinen Grundzügen von Wartha ausgearbeitet wurde, werden nach den Angaben von Pfeifer (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 9, 198; 1902) 100 ccm Wasser nach dem Zusatz von Alizarin als Indicator kochend mit $n/_{10}$-Salzsäure titriert, bis die zwiebelrote Farbe in gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht wiederkehrt.

Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter an $n/_{10}$-Säure gibt die „Alkalinität" des Wassers an. Die neutralisierte Flüssigkeit wird nun

mit einem Überschuß einer aus gleichen Teilen $n/_{10}$-Na_2CO_3 und $n/_{10}$-NaOH bestehenden Lösung versetzt, einige Minuten gekocht, nach dem Abkühlen auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert und in 100 ccm des Filtrates das überschüssige Alkali durch Titration mit $n/_{10}$-Salzsäure unter Benutzung von Methylorange als Indicator bestimmt.

Die verbrauchten Kubikzentimeter der Alkalimenge, auf 200 ccm des Filtrates bezogen, ergeben mit 2,8 multipliziert die Gesamthärte in deutschen Graden. Der Verbrauch an $n/_{10}$-Säure zur Bestimmung der Alkalinität gibt mit 2,8 multipliziert die Carbonathärte in deutschen Graden. Die Gesamthärte vermindert um die Carbonathärte entspricht der Nichtcarbonathärte. Wenn die Gesamthärte kleiner als die Carbonathärte — Alkalinität — ist, dann deutet dies auf einen Gehalt an Alkalibicarbonat.

An Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung läßt dies elegante Arbeitsverfahren nichts zu wünschen übrig, es hat deshalb berechtigte Anerkennung und weite Verbreitung gefunden, obwohl durch die Außerachtlassung der Löslichkeit der ausgefällten Härtebildner ein mehr oder weniger großer Fehler in das Endergebnis, die Gesamt- und die aus ihr berechnete Nichtcarbonathärte gebracht wird. Beide werden zu klein. Kleiner (Über die Härtebestimmung im Wasser usw. Dissert. Karlsruhe, Braun 1906) hat durch vergleichende Untersuchungen die durch die Vernachlässigung der Löslichkeit von $CaCO_3$ und $Mg(OH)_2$ entstehenden Fehler in 14 künstlich zusammengesetzten Wassern von 10,9—12 D. H.° zu 0,13—0,8° im Mittel zu 0,41° ermittelt. Bei verschiedenen Wassern höherer Härte waren sie noch größer.

Die absprechenden Urteile über dies Verfahren (Klut, Mitt. Prüf.-Anst. Wasser-Vers. **1908**, 10, 75) wurden von anderen Seiten widerlegt (Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 49, 2025; 1906; Zink und Hollandt, ebenda 27, I, 236; 1914; Singer, Chem. Ztg. **42**, 73, 294; 1918).

Ein in seinen Grundlagen mit dem Wartha-Pfeiferschen übereinstimmendes, von Legler einem von ihnen mitgeteiltes Verfahren veröffentlichen Thiele und Flade (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 40, 1723; 1907). Sie neutralisieren 200 ccm Wasser kochend in einer Porzellanschale unter starkem Einengen mit $n/_{10}$-Säure unter Benützung von Rosolsäure, setzen einen reichlichen Überschuß einer 0,12 n. Sodaätznatronlösung zu, die $^1/_3$ NaOH enthält, kochen etwa 1 Minute, spülen in einen 110-ccm-Kolben, filtrieren unter Verwerfung der ersten Anteile 100 ccm ab und titrieren den Alkaliüberschuß unter Kochen mit $n/_{10}$-Säure bei Gegenwart von Rosolsäure zurück. Am besten eigne sich hierzu eine Platin- oder Silberschale unter Abhalten der Verbrennungsgase des Leuchtgases. Laugenzusatz nicht unter 20 ccm, mindestens aber das Doppelte der erforderlichen Menge. Die Abweichung von den gewichtsanalytisch ermittelten Werten betrage nicht mehr als 0,1°. Es sei aber sehr genaues Arbeiten erforderlich.

Wesentlich ist für das Wartha-Pfeifer-Verfahren ein genügend großer, aber auch nicht zu großer (s. weiter unten) Alkaliüberschuß und das Beseitigen der ersten Anteile des Filtrates (Cochenhausen,

Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 49, 2024; 1906; Linde und Peters, Chem. Unters. d. Wassers 1906; Blacher, Koerber und Jacobi, Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 21, 969; 1909; Zink und Hollandt a. a. O.).

Zschimmer kann nach siebzehnjährigem Arbeiten mit dem Wartha-Pfeiferschen Verfahren seine Zuverlässigkeit bestätigen. Er verwendet $n/_5$-Lauge, von der etwa $^1/_3$ auf Ätznatron entfällt, weil der Magnesiagehalt der meisten Wasser gegen den Gehalt an Kalk außerordentlich zurücktritt (Chem. Beschaffenheit d. Leit.-Wass. deutsch. Städte, Journ. f. Gasbel. 58, 7, 76ff.; 1915).

$n/_5$-Lauge wurde auch gewählt, um bei der Verwendung von 100 ccm Wasser im Jenaer Kolben von 200 ccm Inhalt bequemer kochen zu können. Gekocht wird 3 Minuten lang und die Lauge zum siedenden Wasser gegeben.

Der Alkaliüberschuß soll wenigstens das Doppelte, er kann aber auch das Mehrfache des notwendigen betragen. Zu hohe Alkaliüberschüsse führen, offenbar infolge des Überganges von Alkali in den Niederschlag, zu falschen Ergebnissen. Mit höherem Laugenzusatz werden sie höher. Das Münchener Leitungswasser mit einer Gesamthärte von 15,75 deutschen Graden ergab bei der Titration von 100 ccm und einem Zusatz von 10 ccm $n/_5$-Lauge 15,6°, bei einem solchen von 20 ccm = 15,85° und mit 50 ccm $n/_5$-Lauge = 16,35° Gesamthärte. Der Laugenüberschuß betrug im ersten Fall das 2,5fache, im zweiten das 6,1- und im dritten das 16,7fache der notwendigen 2,82 ccm $n/_5$-Lauge.

Wesentlich ist es, daß man die Titerstellung der Lauge unter den gleichen Bedingungen wie bei der Ausführung der Bestimmung vornimmt, sie also jedesmal zu 100 ccm, in Gegenwart von Methylorange neutralisierten Wassers gibt, zu 200 ccm auffüllt und 100 ccm davon titriert. Besonders bei ganz unbekannten Wassern muß man mehrere Bestimmungen mit verschiedenen Laugenzusätzen ausführen.

Lunge (Lunge-Berl, Taschenbuch f. d. anorg. chem. Großindustrie) übersättigt 200 ccm Wasser mit Salzsäure, dampft auf 40—50 ccm durch Kochen ein, spült in einen 100-ccm-Kolben, neutralisiert mit NaOH bei Gegenwart von Methylorange, setzt 40 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen $n/_{10}$-Na_2CO_3 und $n/_{10}$-NaOH zu, kocht, kühlt ab, füllt zu 100 ccm auf, filtriert und titriert 50 ccm des Filtrates mit $n/_{10}$-Salzsäure und Methylorange als Indicator. Der Alkaliverbrauch, auf 100 ccm des Filtrates bezogen, gibt, mit 1,4 multipliziert, die Gesamthärte in deutschen Graden.

Bei dieser Abänderung des Wartha-Pfeiferschen Verfahrens kommt es ebenfalls auf einen ausreichend hohen Alkalizusatz an.

Verfahren von Blacher (Chem. Zeitg. 37, 6, 57; 1913).

Es beruht auf der Titration der Erdalkalien mit palmitinsaurem Kali. Der Endpunkt wird durch die Rotfärbung erkannt, die in dem mit Phenolphthalein versetzten Wasser infolge der Hydrolyse des überschüssig zugesetzten Kaliumpalmitates hervorgerufen wird.

Ausführung: 100 ccm Wasser werden mit 1 Tropfen $1^0/_0$iger alkoholischer Lösung von Dimethylamidoazobenzol (Goldmann, Chem. Ztg. **37**, 6, 57; 1913) oder Methylorange (Röttinger, Östr. Chem. Ztg. **1918**, 169) versetzt und mit $n/_{10}$-Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung neutralisiert, dann die Kohlensäure mittels Durchleiten von Luft oder 10 Minuten langes Auskochen entfernt (Noll, Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, I, 5; 1918). Hierauf stumpft man (nach dem Erkalten) den geringen Säureüberschuß mit $n/_{10}$ alkoholischem Kali nach dem Zusatz von 1 ccm $1^0/_0$iger Phenolphthaleinlösung ab, so daß die Phenolphthaleinrötung eben erkennbar ist und entfärbt wieder durch wenig $n/_{10}$-Salzsäure. Hierauf gibt man Kaliumpalmitatlösung unter Umschwenken zu, bis eine deutliche Phenolphthaleinrötung erscheint. Der Verbrauch an $n/_{10}$-Kaliumpalmitat ergibt, mit 2,8 multipliziert, die Gesamthärte.

In der gleichen Probe kann man die Carbonathärte ermitteln, muß aber den Salzsäureverbrauch beim Eintritt des Neutralpunktes ablesen.

Zink und Hollandt (Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, I, 438; 1914) haben gefunden, daß die Anwesenheit von Bicarbonaten nur ganz geringe Unterschiede (Erhöhung der Ergebnisse) bedingt und daß man deshalb sowohl von der Beseitigung der Carbonathärte, wie der freien CO_2 absehen und gleich auf den Phenolphthaleinneutralpunkt einstellen könne.

Tilgner (Chem. Ztg. **40**, 96, 675; 1916) empfiehlt, um das Einblasen von Luft zu vermeiden, bei dem der Endpunkt oft schwer zu erkennen ist und wodurch oft mehrere vergleichende Bestimmungen nötig sind, nach dem Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthalein 1 : 100 mit $^1/_{10}$ KOH bis zur ganz schwachen Rotfärbung zu titrieren und dann Palmitat zu benutzen.

Zur Bereitung der Palmitatlösung gibt Blacher folgende Vorschrift: 25,63 g reinste Palmitinsäure werden in 250 g Glycerin und 400 ccm $90^0/_0$igem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Hierauf setzt man Phenolphthalein zu, neutralisiert mit alkoholischem Kali bis zur schwachen Rotfärbung und füllt nach dem Erkalten mit $90^0/_0$igem Alkohol zu 1 l auf. Zur Titerstellung benutzt man 10—20 ccm gesättigtes Kalkwasser, das man in 100 ccm neutrales, kohlensäurefreies, destilliertes Wasser einlaufen läßt und dessen Gehalt man mit $^1/_{10}$ Salzsäure und Phenolphthalein oder genauer mit Dimethylamidoazobenzol feststellt und dann wie oben angegeben weiterarbeitet.

Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 412; 1914) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung der Kaliumpalmitatlösung an, bei der das kostspielige Glycerin in Wegfall kommt. In einen Kolben werden 500 ccm konzentrierter Weingeist (von $95^0/_0$), 300 ccm destilliertes Wasser, 0,1 g Phenolphthalein und 25,6 g reinste Palmitinsäure gegeben; gewöhnliche stearinsäurehaltige Palmitinsäure ist nicht verwendbar. Man erwärmt auf dem Dampfbade und setzt unter Umschwenken so lange klare weingeistige Kaliumhydroxydlösung hinzu, bis alles gelöst und die Lösung schwach rosenrot geworden ist. Sollte man zu viel Kaliumhydroxydlösung hinzugefügt haben, so entfärbt man die Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure und gibt nun wieder Kaliumhydroxyd-

lösung bis zur blaß rosenroten Färbung hinzu. Die Kaliumhydroxydlösung bereitet man sich durch Lösen von 7—8 g zu Pulver zerriebenem Kaliumhydroxyd in etwa 50 ccm warmem konzentriertem Weingeist. Nach dem Erkalten wird die Palmitatlösung mit konzentriertem Weingeist zu 1000 ccm ergänzt.

Noll (Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, I, 5; 1918) empfiehlt zur Titerstellung eine Lösung von 0,523 g Chlorbarium im Liter, von der jeweils 100 ccm anzuwenden sind. Beim Verbrauch von 4,3 ccm ist die Palmitatlösung genau $n/_{10}$.

Die Titerstellung soll unter den gleichen Bedingungen wie die Härtebestimmung vorgenommen werden.

Das Verfahren hat sich sehr eingeführt und liefert sehr befriedigende Ergebnisse (Zink und Hollandt a. a. O.).

Bestimmung von Einzelbestandteilen.

Kalk und Magnesia. Nur ausnahmsweise wird ihre Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege nötig sein. Wenn man die Gesamthärte nach Wartha-Pfeifer oder Blacher bestimmt hat, kann man nach der Ermittlung von Kalk oder Magnesia den anderen Bestandteil aus dem Unterschied gegen die Gesamthärte berechnen.

Den Kalk bestimmt man durch Fällen als Oxalat, Abfiltrieren, Auswaschen, Lösen in verdünnter warmer Schwefelsäure und Titrieren mit $n/_{10}$-Kaliumpermanganat (1 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$ entspricht 0,002804 (log = 0,44770—3) g CaO) oder durch Fällen mit einem Überschuß von $n/_{10}$-Oxalsäure in ammoniakalischer Lösung in der Hitze. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf und titriert in einem bestimmten Teil des Filtrates den Überschuß an Oxalsäure warm in schwefelsaurer Lösung zurück.

Über die Kalkhärtebestimmung mittels Kaliumoleat nach Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 414; 1914) vgl. S. 537.

Die Magnesia bestimmt Hundeshagen (Chem. Ztg. **1894**, 445), indem er den feuchten, mit $2^1/_2{}^0/_0$igem Ammoniak ausgewaschenen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat auf dem Filter mit etwas Alkohol wäscht, bis zur Entfernung der letzten Spuren freien Ammoniaks bei höchstens 100° trocknet und den Filterrückstand in einem Becherglas nach der Zugabe von wenig Wasser mit $n/_{10}$-Salzsäure unter Benutzung von Methylorange titriert. 1 ccm $n/_{10}$-Salzsäure = 2 mg MgO.

Pfeifer (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 9, 199; 1902) neutralisiert zur Magnesiabestimmung 100 ccm Wasser in kochendem Zustand in einer Silber- oder Platinschale mit $n/_{10}$-Salzsäure und Alizarin, spült mit CO_2-freiem heißem Wasser in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt, setzt je nach der ermittelten Gesamthärte 20—50 ccm gesättigtes Kalkwasser, dessen Titer durch einen blinden Versuch ermittelt werden muß, zu und füllt mit heißem Wasser bis zum Zeichen auf, das so angebracht sein muß, daß sich der Inhalt des Kolbens nach dem Mischen und Ab-

kühlen bis auf 200 ccm zusammenzieht. In 100 ccm der durch ein großes Faltenfilter gegossenen Flüssigkeit, deren erste durchgelaufene Anteile beseitigt werden, bestimmt man den überschüssigen Kalk mit $n/_{10}$-Säure und Phenolphthalein. 1 ccm $n/_{10}$-Kalkwasser = 2 mg Magnesia.

Wenn der Kalkwasserzusatz 10 ccm mehr beträgt, als zur Fällung der Magnesia verbraucht wurde oder wenn das Doppelte der erforderlichen Menge zugesetzt wird, wenn man die Magnesia heiß fällt, wie es auch schon Pfeifer vorschrieb und die CO_2 nach der Neutralisation vollständig wegkocht, dann erhält man befriedigende Ergebnisse (Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 48, **1993**; 1906; Singer, Chem. Ztg. **42**, 73, 295; 1918). Kleiner (Diss. Karlsruhe 1906) hält das Verfahren nicht für sehr zuverlässig.

Zu große Kalkmengen sind zu vermeiden, weil bei der Fällung der Magnesia Kalk mitgerissen wird (Kleiner, Cochenhausen, Singer a. a. O.).

Noll bestimmt (Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, I, 6; 1918) die Magnesia nach dem von ihm abgeänderten Verfahren von Froboese (Zeitschr. f. anorg. Chem. **89**, 370f.; 1914), indem er 100 ccm Wasser bei Gegenwart von Methylorange mit $n/_{10}$-Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung neutralisiert, 10 Minuten kocht, mit 5 ccm $5^0/_0$iger Natriumoxalatlösung versetzt, damit noch 1—2 Minuten kocht und abkühlt. Hierauf wird 1 ccm $1^0/_0$ige Phenolphthaleinlösung zugesetzt, mit $n/_{10}$-NaOH auf den Phenolphthaleinneutralpunkt eingestellt, die schwache Rötung mit $n/_{10}$-Säure wieder beseitigt und dann langsam mit $n/_{10}$-Kaliumpalmitat bis zur deutlichen Rotfärbung titriert. Der Verbrauch hiervon mit 2,8 multipliziert = Magnesiahärte in deutschen Graden. Bei geringem Magnesiagehalt nehme man 200 ccm Wasser und multipliziere die verbrauchten Kubikzentimeter dann mit 1,4. Der Umschlag ist nicht so scharf wie bei der Bestimmung der Gesamthärte. Die auftretende Rötung verschwindet zunächst langsam, so daß ein Zweifel über die Beendigung der Bestimmung auftreten kann. Diese Unsicherheit verliert sich nach Noll und Froboese, wenn man eine Reihe von Versuchen an Wassern mit bekanntem Magnesiagehalt ausgeführt hat.

Alkalinität. 100 ccm Wasser werden nach der Zugabe von Methylorange mit $n/_{10}$-Salzsäure titriert. Bei diesem von Lunge (Wasserversorgung v. Zürich, amtl. Schrift 1885, 103) angegebenen Verfahren wird neben den Carbonaten der Erdalkalien auch Soda miterfaßt.

Nach L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, I, 218; 1916) wird die Alkalinität am genauesten nach Wartha unter Anwendung von Alizarin bei dauerndem Kochen erhalten (s. o. Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer), und zwar am besten in einer Silber- oder Platinschale ausgeführt. Bei eisenhaltigen Wassern versagt dies Verfahren. Beim Arbeiten nach Lunge muß man, um ein ganz richtiges Ergebnis zu erhalten, von den verbrauchten Kubikzentimetern $n/_{10}$-Säure 0,1 ccm abziehen, weil diese Säuremenge zur Erzeugung der Endreaktion nötig ist. Das Verfahren von Lunge besitzt den großen Vorzug, daß das Kochen fortfällt und Eisen nicht stört. Deshalb erfreut es sich auch

ziemlich ausschließlicher Anwendung; die kleine Verbesserung kann man ja jederzeit anbringen.

Zschimmer zieht von der aus der Alkalinitätsbestimmung berechneten Carbonathärte jeweils 0,15 Härtegrade für den Säuremehrverbrauch ab.

Mit der Alkalinität erhält man auch die Bicarbonatkohlensäure.

Soda s. o. Härtebestimmung Wartha-Pfeifer.

Freie Kohlensäure. Hundeshagen (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 49, 2312; 1910) gibt zu 280 ccm des in einem Zylinder aus farblosem Glase befindlichen Wassers 10 Tropfen einer $1^0/_0$igen Phenolphthaleinlösung, versetzt tropfenweise mit $n/_{10}$-Natriumcarbonatlösung, mischt die Flüssigkeit nach jedesmaligem Zusatz durch Neigen des verschlossenen Zylinders und beobachtet genau den Eintritt einer eben erkennbaren leichten Rotfärbung, indem man die Flüssigkeit in der Achsenrichtung des Zylinders gegen eine weiße Unterlage betrachtet. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $n/_{10}$-Sodalösung gibt unmittelbar den Gleichwert der freien Kohlensäure in deutschen Graden an.

Bei sehr kohlensäurereichen Wassern muß man mit CO_2-freiem destilliertem Wasser verdünnen oder das Barytverfahren anwenden.

Schwefelsäure. Ihre Bestimmung ist dann notwendig, wenn die Reinigung des Wassers mit Barytsalzen in Frage kommt.

Blacher (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 21, 973; 1909) fällt in 100 ccm mit Salzsäure angesäuertem Wasser die Schwefelsäure heiß mit $n/_{10}$-$BaCl_2$-Lösung im Überschuß. Je nach der zu erwartenden Schwefelsäuremenge, die man bereits aus der Nichtcarbonathärte annähernd schätzen kann, nimmt man 5 oder mehr Kubikzentimeter $BaCl_2$-Lösung und kocht bis auf etwa 50 ccm ein. Nach dem Abkühlen stellt man, ohne den Niederschlag abzufiltern, mit $n/_{10}$-Lauge auf den Phenolphthaleinneutralpunkt ein und entfärbt eben durch $n/_{10}$-Salzsäure. Hierauf wird mit Kaliumpalmitat bis zur deutlich bleibenden Rotfärbung titriert.

Aus der Gesamthärte, der zugesetzten Menge $BaCl_2$-Lösung und der Gesamthärte + dem $BaCl_2$-Überschuß ergibt sich die Anzahl Kubikzentimeter $BaCl_2$-Lösung, die zur Fällung der Schwefelsäure verbraucht worden sind.

Zink und Hollandt (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 440; 1914) haben das Verfahren nachgeprüft und bestätigen seine Brauchbarkeit, namentlich unter Berücksichtigung des Umstandes, daß man stets zwei Bestimmungen ausführen muß. Sie benutzten die Filtrate von der Wartha-Pfeiferschen Härtebestimmung dazu.

Eisen. Zu seiner Bestimmung kommt hauptsächlich ein colorimetrisches Verfahren in Betracht (s. S. 549). Sie ist wichtig für Wasser, das für Bleichereien, Färbereien, Papierfabriken und Wäschereien dient, ferner für solches, das nach dem Permutitverfahren enthärtet werden soll.

Chloride. Wenn die qualitative Prüfung die Anwesenheit reichlicher Mengen von Chlor erkennen ließ, ist seine Mengenbestimmung

angezeigt, zumal dann, wenn auch Nitrate deutlich nachgewiesen werden konnten. Verfahren s. S. 508.

Nitrate. Ihre Ermittlung der Menge nach kommt bei stark chloridhaltigen Wassern und bei solchen aus Dampfkesseln in Betracht. Verfahren s. S. 512.

Kieselsäure. Namentlich in weichen Wassern kommt die Kieselsäure oft in verhältnismäßig großen Mengen vor, die zu ernsten Belästigungen und Anständen beim Dampfkesselbetrieb führen (Protokoll d. 43. Deleg.- u. Ingen.-Versamml. d. Internat. Verb. d. Dampfk. Üb.-Ver. Moskau **1913**). Beim Vorliegen solcher Wasser muß sie daher der Menge nach bestimmt werden. Verfahren s. S. 502.

Sauerstoff. Seine Bestimmung hat infolge der immer ausgedehnter werdenden Verwendung von Dampfwassern, namentlich zur Speisung von Hochleistungskesseln, erhöhte Bedeutung gewonnen. Zur Gewinnung solchen Wassers werden eigene Verdampf- und Entgasungsanlagen mit Gasschutzvorrichtungen geschaffen, um die erneute Aufnahme von Sauerstoff, der von reinem Wasser begierig verschluckt wird und ausgedehnte Zerstörungen am Baustoff der Kessel bewirkt, unmöglich zu machen. Solche Anlagen können natürlich ihre volle Wirksamkeit nur dann entfalten, wenn man sie dauernd überwacht. Verfahren s. S. 568.

Öl und Fett. Die verbreitete Verwendung von Dampfwasser aus Maschinenabdampf, das trotz der vorhandenen Dampfentölung häufig noch ziemlich stark ölhaltig ist (Zeitschr. d. Bayer. Revis.-Ver. **15**. Nr. 1; 1911) läßt die Ölbestimmung in Dampfwassern auch zur Überwachung der Dampfentöler zu einer häufiger vorkommenden Aufgabe werden.

Nach Macfarlane und Mears (Chem. Ztg. **29**, Rep. 393; 1905) werden zu 2 l Wasser 5 ccm Eisenchloridlösung (aus 5 g Fe in HCl gelöst, mit HNO_3 oxydiert und zu 1000 ccm aufgefüllt) zugesetzt, zum Kochen erhitzt, Ammoniaküberschuß zugefügt und nochmals 2 Minuten gekocht. Der alles Öl enthaltende Niederschlag wird mit Äther ausgezogen.

Fehlerhaft ist an diesem Verfahren der Überschuß an NH_3 und das Kochen, dadurch werden Fettsäuren und andere saure Ölbestandteile der Bestimmung entzogen.

Zschimmer (Zeitschr. Bayer. Revis.-Ver. **11**, 11, 107; 1907) benutzt zur Abscheidung des Öles Aluminiumhydroxyd, das erst in der Flüssigkeit erzeugt wird. Durch das langsam und sehr voluminös sich ausscheidende Hydrat werden im Augenblick seiner Entstehung auch die feinsten Öltröpfchen eingehüllt und mit niedergerissen. Nach dem Absetzen des Niederschlages ist die Flüssigkeit krystallklar und zeigt keine Spur eines trübenden Körpers mehr.

Zur Bestimmung des Ölgehaltes nach diesem Verfahren versetzt man bei deutlich getrübten Wassern 1—2 l, bei klareren, deren Aussehen schon auf einen geringen Ölgehalt schließen läßt, mindestens 5 l für je 1 l mit einer Lösung von 0,3 g Aluminiumsulfat, und zwar in den Flaschen, in denen die Wasserprobe enthalten ist. Hierauf gibt man schnell eine zur vollständigen Zersetzung des Sulfates nicht ganz ausreichende Menge

von Natriumcarbonatlösung zu, mischt und läßt absetzen. Nach vollkommener Klärung hebert man das über dem Niederschlag stehende Wasser ab, bringt diesen durch Nachspülen mit Wasser vollständig in einen Scheidetrichter, entfernt, wenn nötig, durch nochmaliges Absetzenlassen und Abhebern einen weiteren Teil des Wassers und löst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Nun schüttelt man die ölige Lösung mehrere Male mit frisch destilliertem reinem Äther, mit dem man die zur Aufnahme des Wassers benutzten Flaschen vorher ausgespült hatte, aus. Dies letztere ist auf keinen Fall zu versäumen, weil sich während der Beförderung und des Stehens der Flaschen ein erheblicher Teil des Öles an ihren Wandungen anlegt.

Der ölhaltige Äther wird mit starker Natriumsulfatlösung säurefrei gewaschen, mit frisch geglühtem Natriumsulfat entwässert und nach 12—24stündigem Stehen über dem Trockenmittel gefiltert. Hierauf wird der Äther abdestilliert, der Rückstand eine halbe Stunde bei 80 bis 100° getrocknet, nach dem Erkalten gewogen und in Grammen im Kubikmeter Wasser angegeben.

Goldberg (Chem. Ztg. 41, 79, 543; 1917) hat dies Verfahren nachgeprüft und gefunden, daß seine Ergebnisse mit den durch unmittelbare Ausätherung erhaltenen übereinstimmen. Er folgert, daß die unmittelbare Ausätherung von 1 l Wasser zur Ölbestimmung genügt, wenn das darin enthaltene Öl mindestens einige Milligramm beträgt. Bei geringeren Ölgehalten sei das Aluminiumsulfatverfahren vorzuziehen und auch dann, wenn man aus einer größeren Probe, die möglicherweise schon entmischt sei, zuverlässige Mittelproben von je mehreren Litern entnehmen wolle.

Nach der Erfahrung des Verfassers kann man aus ablaufendem Abdampfwasser einwandfreie Durchschnittsproben nur dann entnehmen, wenn man wenigstens 5 l davon sammelt. Solche Proben entmischen sich stets, ein Teil des Öles klebt an den Gefäßwänden; deshalb muß man solche ganze Probe verarbeiten. Um nun das Ausäthern großer Wassermengen zu umgehen, wurde das Aluminiumsulfatverfahren ausgearbeitet.

Wenn man Frischdampfkondensate aus Kesseln, die mit ölhaltigem Wasser gespeist werden, hinsichtlich ihres Ölgehaltes beurteilen soll, muß man 10—20 l Wasser verarbeiten. Das gelingt am einfachsten unter geringstem Ätherverbrauch mittels des Fällungsverfahrens mit Aluminiumsulfat und Natriumcarbonat.

Die Schätzung des Ölgehaltes nach der Trübung des Wassers ist ganz unsicher. Die verschiedene, sehr wechselnde Größe der emulsionsartig verteilten Öltröpfchen bedingt einen so wechselnden Ölgehalt des Wassers, daß seine Schätzung auch nach einer etwaigen Normaltrübung nur zu Täuschungen führen würde.

Ausdruck der Untersuchungsergebnisse.

Wie der Gehalt eines Wassers an Kalk und Magnesia außer in den gewöhnlichen Gewichtszahlen gewohnheitsgemäß auch in deutschen Härtegraden angegeben wird, empfiehlt sich dieser Brauch folgerichtig

auch für alle anderen Bestandteile. Dadurch wird der auf eine gemeinsame Grundlage — den deutschen Härtegradgleichwert — berechnete Befund klar und übersichtlich und seine rechnerische Nachprüfung und Verwendung erleichtert (Blacher, Rigaer Industrie-Ztg. **1902**, **294**; Wehrenfennig, Kesselspeisewasser. Wiesbaden, Kreidel **1905**; Hundeshagen, Zeitschr. f. öffentl. Chem. **1907**, 23, Sonderdruck).

Für technische Zwecke ist es ratsam, alle Gewichtszahlen entweder in Milligrammen im Liter oder Grammen im Kubikmeter anzugeben.

In der nachstehenden Zahlentafel sind für die wichtigsten Bestandteile der Gebrauchswasser und die hauptsächlich in Betracht kommenden Reinigungsmittel die deutschen Härtegradgleichwerte in Milligrammen für 1 l Wasser angeführt.

1 deutschen Härtegrad = 10 mg CaO in 1 l Wasser entsprechen:

von MgO	7,19 mg[1])	von Na_2CO_3	18,9 mg
„ CO_2	7,85 „	„ NaOH	14,27 „
„ SO_3	14,28 „	„ $BaCO_3$	35,2 „
„ Cl	12,65 „	„ $Ba(OH)_2$	30,56 „
„ N_2O_5	19,26 „	„ $BaCl_2$	37,14 „
„ SiO_2	10,75 „	„ $CaCl_2$	19,79 „

Wenn man die in Milligrammen für 1 l ermittelten Gewichtsmengen durch die hier angegebenen Zahlen dividiert, dann erhält man die deutschen Härtegradgleichwerte des betreffenden Bestandteiles und wenn man umgekehrt die deutschen Grade mit diesen Einheitszahlen multipliziert, dann erhält man die Gewichte der betreffenden Stoffe in Milligrammen im Liter.

Ermittelung der Zusätze für die Wasserreinigung.

Die zweckmäßig eingerichtete und gutwirkende Wasserreinigung soll nicht nur das Wasser möglichst weit enthärten und die zugesetzten Chemikalien tunlichst vollständig ausnützen, sondern sie soll auch keine unnötigen, unter Umständen schädlichen Überschüsse der Fällungsmittel in das Reinwasser bringen. Grundsatz ist es, den Kalk stets als $CaCO_3$, die Magnesia als $Mg(OH)_2$ zu fällen, nur dann können die besten Reinigungsergebnisse erzielt werden.

Das nachstehende Beispiel eines Rohwassers läßt den Bedarf an Fällungsmitteln, die ausfallenden und leicht löslichen Körper bei der Reinigung mit Kalk und Soda erkennen.

Carbonathärte		Nichtcarbonathärte				Freie		
$CaCO_3$ CO_2	$MgCO_3$ CO_2	$CaSO_4$	$CaCl_2$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	CO_2	Na_2SO_4	Rohwasser
CaO	CaO CaO	Na_2CO_3	Na_2CO_3	Na_2CO_3 CaO	Na_2CO_3 CaO	CaO		Fällungsmittel
$CaCO_3$ $CaCO_3$	2 $CaCO_3$ $Mg(OH)_2$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$ $Mg(OH)_2$	$CaCO_3$ $Mg(OH)_2$	$CaCO_3$		Schlamm
		Na_2SO_4	2 NaCl	Na_2SO_4	2 NaCl		Na_2SO_4	Lösung

[1]) Aus den Atomgewichten für 1921 berechnet.

Statt Kalk und Soda kann Ätznatron verwendet werden. Alkalibicarbonathaltige Wasser reinigt man mit Calciumchlorid und Kalk, saure mit Ätznatron. Beide kommen verhältnismäßig selten vor.

Die Ermittlung der Zusätze kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, einmal durch die Berechnung aus der Zusammensetzung des Wassers und ferner durch unmittelbare Verbrauchsversuche mit den in Betracht kommenden Reinigungsmitteln oder durch die Verbindung beider Verfahren.

Berechnung.

Aus dem oben angeführten Rohwasser ersieht man, daß die freie Kohlensäure bei der Berechnung nicht vernachlässigt werden darf.

Von den verschiedentlich angegebenen Formeln seien die von Hundeshagen genannt (Zeitschr. f. öffentl. Chem. **1907**, 23, Sonderdruck). Er berechnet auf Grund der Kalkhärte K, der Magnesiahärte M, des Härtegleichwertes der gebundenen Kohlensäure C, der freien Kohlensäure c und der gebundenen Schwefelsäure S, alle Werte auf deutsche Grade bezogen, die Gewichtsmengen in Grammen für 1 cbm angegeben, für die theoretisch denkbaren Fälle und verschiedene Reinigungsarten Formeln, von denen nur die hauptsächlich in Betracht kommenden hier angeführt werden sollen.

A. Kalk-Soda und Sodaverfahren.

1. $K + M > C$: Nichtalkalische Wasser.
   a) Allgemeine Formel: Reinigung mit Kalk und Soda.
      Bedarf an $CaO = 10{,}0\ (M + C + c)$,
      „ „ $Na_2CO_3 = 18{,}93\ (K + M - C)$.
   b) $K < 2C + c$: Reinigung mit Kalk und Ätznatron.
      Bedarf an $CaO = 10{,}0\ (2C + c - K)$,
      „ „ $NaOH = 14{,}3\ (K + M - C)$.
   c) $K > 2C + c$: Reinigung mit Ätznatron und Soda.
      Bedarf an $NaOH = 14{,}3\ (M + C + c)$,
      „ „ $Na_2CO_3 = 18{,}93\ (K - [2C + c])$.
2. $K + M < C$: Alkalische Wasser, Reinigung mit Kalk und Calciumchlorid.
      Bedarf an $CaO = 10{,}0\ (M + C + c)$,
      „ „ $CaCl_2 = 19{,}79\ (C - [K + M])$.

B. Verfahren mit kohlensaurem Baryt usw.

1. $K + M - C > S$: Reinigung mit Kalk, kohlensaurem Baryt und unter Umständen auch mit Soda oder Ätznatron.
   a) Allgemeine Formel: Reinigung mit $BaCO_3$, Kalk und unter Umständen mit Soda.
      Bedarf an $BaCO_3 = 35{,}2\ S$,
      „ „ $CaO = 10{,}0\ (M + C + c)$,
      u. U. „ „ $Na_2CO_3 = 18{,}93\ (K + M - [C + S])$.

b) $K < 2C + c$: Reinigung mit $BaCO_3$, Kalk und Ätznatron.
Bedarf an $BaCO_3 = 35{,}2\ S$,
„ „ $CaO = 10{,}0\ (2C + c + S - K)$,
„ „ $NaOH = 14{,}3\ (K + M - [C + S])$.

c) $K > 2C + c + S$: Reinigung mit $BaCO_3$, Ätznatron und unter Umständen Soda.
Bedarf an $BaCO_3 = 35{,}2\ S$,
„ „ $NaOH = 14{,}3\ (M + C + c)$,
u. U. „ „ $Na_2CO_3 = 18{,}93\ (K - [2C + c + S])$.

2. $K + M - C < S$: Reinigung mit $BaCO_3$ und Kalk.
Bedarf an $BaCO_3 = 35{,}2\ S$, eigentlich nur erforderlich $35{,}2\ (K + M - C)$
„ „ $CaO = 10{,}0\ (M + C + c)$.

Die aus diesen Formeln berechneten Werte stellen die theoretisch notwendigen Mengen an Fällungsmitteln in Grammen für 1 cbm Wasser dar. Über die zur Erzielung eines befriedigenden Reinigungsergebnisses nötigen unschädlichen, geringen Überschüsse an Enthärtungsmitteln wird am Schlusse dieses Abschnittes gesprochen werden.

Den Sodaverbrauch eines Wassers berechnet man, ohne erst die Kalk- und Magnesiahärte bestimmen zu müssen, am einfachsten aus der bei der Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer sich ergebenden Nichtcarbonathärte. Diese mit 18,9 multipliziert ergibt den theoretisch nötigen Sodaverbrauch in Grammen für 1 cbm Wasser.

Bestimmung durch unmittelbare Versuche.

Die Ermittlung des Sodabedarfes nach Binder durch das Eindampfen einer größeren Wassermenge mit einem Überschuß von $n/_{10}$-Sodalösung, längeres Trocknen bei höherer Temperatur, Lösen, Filtrieren, Auswaschen und dann Titrieren des Sodaüberschusses bietet hinsichtlich des Zeit- und Stoffaufwandes sowie der Genauigkeit der Ergebnisse keine Vorteile gegenüber der nach dem Verfahren von Wartha-Pfeifer.

Dagegen ist die Feststellung des Kalkverbrauches eines Wassers nach der Angabe von Binder (Zeitschr. f. anal. Chem. **1888**, 176) ein im allgemeinen zuverlässiges und so schnell ausführbares Verfahren, daß es in Fällen, in denen es nur auf die Kenntnis des Kalkverbrauches eines Wassers ankommt, der Berechnung dieses Wertes aus dem erst zu bestimmenden Kalk-, Magnesia- und Kohlensäuregehalt vorzuziehen ist. Man muß allerdings dem Wasser gleich einen genügend großen Kalküberschuß zusetzen, um alle Magnesia als Hydrat abzuscheiden.

Nach der Angabe von Binder werden 500 ccm Wasser mit 100 ccm Kalkwasser, bei härteren Wassern mehr auf schwach siedendem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt, nach schnellem Abkühlen schnell gefiltert, in 500 ccm des Filtrates der Kalküberschuß mit $n/_{10}$-Säure und Phenolphthaleinzusatz titriert und der Kalkverbrauch auf die angewandte Wassermenge bezogen.

Zu großer Kalküberschuß gibt Anlaß zum Mitreißen von CaO durch den Niederschlag (Pfeifer, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 9, 196; 1902).

Zschimmer hat wie Hundeshagen (ebenda **31**, 49, 123f.; 1918) bei seinen zahlreichen Enthärtungsversuchen einen irgendwie erheblichen Rückhalt von CaO in den Niederschlägen als Grund eines störenden Fehlers nicht beobachtet.

Zur Abhaltung der Luftkohlensäure muß mit aufgesetztem Natronkalkrohr gearbeitet, ferner muß möglichst schnell (Saugpumpe) gefiltert und der Titer des Kalkwassers gemäß der eigentlichen Bestimmung durch einen blinden Versuch ermittelt werden.

Zschimmer hat beobachtet, daß die Bestimmung des Kalkverbrauches auf diese Weise für stark nichtcarbonathaltige Wasser ungenau, zu niedrig wird. Er arbeitet deshalb bei solchen Wassern so, daß er beim Ansetzen des Versuches sogleich den nach Wartha-Pfeifer ermittelten, theoretisch nötigen Sodabedarf zusetzt, dann werden die Ergebnisse einwandfrei. Die Richtigkeit der nach irgend einem Verfahren berechneten oder durch Versuch ermittelten Zusätze an Fällungsmitteln muß man stets durch besondere Reinigungsversuche im Kleinen nachprüfen und bei der Ausfertigung des Befundes die Reinigungstemperatur und die Dauer der Einwirkung angeben, beide sind für die Beurteilung der Ergebnisse sehr wesentlich.

Mit den theoretisch notwendigen Chemikalienmengen würde man unter gewöhnlichen Verhältnissen ein Wasser, besonders auf kaltem Wege, nicht befriedigend enthärten können, es sind dazu geringe Überschüsse notwendig, deren Art und Menge sich nach dem Verwendungszweck des Reinwassers zu richten hat.

Gereinigte und sonstige für Kesselspeisung und andere technische Zwecke verwendete Wasser.

Ein mit Kalk und Soda gut gereinigtes Dampfkesselspeisewasser soll klar sein und außer einer Gesamthärte von etwa 3 deutschen Graden einen auf Soda berechneten Alkaliüberschuß von etwa 10—20 g im Kubikmeter entsprechend etwa 1 Grad enthalten, von dem ein Teil kaustisch sein muß, dies gilt ganz besonders für die kalte Reinigung. Ein Überschuß an Ätzkalk ist zu vermeiden, denn er ist wegen seiner Krustenbildung in den Dampfkesseln besonders zu fürchten.

Bei der Enthärtung mit Kalk und Bariumcarbonat wird keine Soda mitbenutzt. Bei diesem Verfahren ist die Gesamthärte des Reinwassers kein Maß für den Erfolg der Reinigung, weil die Chlorid- und Nitrathärte nicht beseitigt wird, sondern am Ende des Reinigungsvorganges als Calciumchlorid und -nitrat vorhanden ist und weil man außer der vollständigen Abscheidung der Sulfate nur die Carbonathärte soweit als möglich durch Kalk herunterdrücken will.

Das Reinwasser ist also nur nach seiner Carbonathärte, seinem Freisein von Sulfaten und Barytsalzen, einer höchstens in Spuren zulässigen kaustischen Reaktion und nach der Klärung zu beurteilen.

Weil es bei der Anwendung dieses Verfahrens erwünscht sein kann zu wissen, ob im Rohwasser Natriumsulfat enthalten ist, das mit Bariumcarbonat Soda bildet, gibt Basch (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 3, 95; 1906) einen einfachen Versuch an. Eine mit Bariumcarbonat und Phenolphthalein versetzte Wasserprobe bleibt infolge ihres Bicarbonatgehaltes farblos. Bei der Anwesenheit von Magnesiumsulfat tritt eine leichte Rötung ein, bei der von Natriumsulfat wird die Lösung infolge der Bildung von Natriumcarbonat sofort sattrot. In destilliertem Wasser gibt $BaCO_3$ schwache Rosafärbung. Bei der Reinigung mit Kalk, Bariumcarbonat und Soda oder Ätznatron ist natürlich die Gesamthärte des Reinwassers für die Bewährung des Verfahrens maßgebend. Außer ihr ist auf die Abwesenheit von Sulfaten, Barytsalzen, Ätzkalk, trübenden Bestandteilen und einen Alkaliüberschuß von 10—20 g im Kubikmeter, der zum Teil kaustisch sein soll, zu prüfen.

Mit Kalk allein behandelt man für gewisse Zwecke, wie z. B. Fernwarmwasserversorgung und Kühlung die Rohwasser, um die bei der Erwärmung auftretende, lästige Ausscheidung von Carbonaten auf den Heiz- und Kühlflächen und in den Leitungen möglichst zu verringern. Hier hat man den Erfolg der Reinigung nur nach dem Carbonatgehalt und einem etwaigen Überschuß an Ätzkalk zu beurteilen. Das seit einer Reihe von Jahren in Aufnahme gekommene Neckarverfahren setzt dem vorgewärmten Rohwasser außer der zur Zerlegung der Nichtcarbonathärte nötigen Soda, an deren Stelle auch Ätznatron verwendet werden kann, heißes, alkalisches Schlammwasser aus dem Dampfkessel zu. Das Reinwasser enthält deshalb verschieden hohe Alkaliüberschüsse und ist nicht nach diesen, die durch das Verfahren bedingt sind, sondern nur nach seiner Härte und Klärung zu beurteilen (Zschimmer, Zeitschr. Bayer. Revis-Ver. 20, 6, 44; 1916).

Das mit Permutit (Zschimmer, ebenda 14, 16 u. ff.; 1910) behandelte Wasser ist im normalen Betrieb auf Null Härtegrad enthärtet. Bei nicht rechtzeitiger Regeneration oder Überlastung des Filters kann es Härtebildner enthalten. Deshalb ist es auf diese zu prüfen. Sein Gehalt an Natriumcarbonat ist durch die Carbonathärte des Rohwassers bedingt und unabänderlich mit diesem Verfahren verbunden. 1^0 Carbonathärte im Kubikmeter Rohwasser gibt 18,9 g Soda in Form von Natriumbicarbonat im Reinwasser.

Ölhaltige Abdampfwasser, die zur Kesselspeisung dienen sollen, sind auf ihren Ölgehalt zu prüfen. Er soll möglichst gering sein und nicht mehr als höchstens 5 g im Kubikmeter betragen.

Elektrolytisch entölte Dampfwasser sind außer auf ihren Ölgehalt auch auf ihre Härte zu untersuchen, wenn zur Erhöhung der Leitfähigkeit hartes Rohwasser zugesetzt wurde. Wurde zu diesem Zweck Soda verwendet, dann kann die aus gefettetem Schmieröl abgespaltene Fettsäure als Seife gelöst sein. Hierauf ist Rücksicht zu nehmen und damit sich kein Teil des Öles der Bestimmung entzieht, untersucht man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf Öl. Dies empfiehlt sich auch für das andere Verfahren, weil Carbonate auch saure Ölbestand-

teile binden können. Der häufig nicht unbeträchtliche Eisengehalt dieser Wasser ist zu beachten.

Einspritzkondensationswasser läßt man der Entölung und Enthärtung halber vielfach mit durch die Wasserreinigung gehen. Außer ihrer Prüfung auf gute Reinigung ist auch die auf Ölgehalt nicht zu unterlassen. Für Dampfturbinen- und Heizungskondensate und für die in besonderen Destillations- und Entgasungsanlagen eigens hergestellten reinen Dampfwasser ist die Feststellung des Sauerstoff- und Kohlensäuregehaltes von Bedeutung. Rufen doch so reine Wasser wegen ihres energischen Lösungsvermögens für Sauerstoff starke Anrostungen des Kesselbaustoffes hervor. Je nach der Herkunft des entgasten Wassers (z. B. permutierten) ist auch die Menge der Bicarbonatkohlensäure zu bestimmen.

Die zur Kühlung von Oberflächenkondensatoren und Destillationsapparaten bestimmten Wasser sind nach ihrem Carbonatgehalt zu beurteilen. Je höher dieser ist, desto schneller werden die Kühlflächen verlegt und der schnelle Wärmeaustausch vermindert. Das in neuerer Zeit in Aufnahme gekommene Verfahren, solche Wasser zur Zerlegung der Carbonathärte mit Salzsäure zu versetzen, aber einen Überschuß an Säure unbedingt zu vermeiden, verlangt die Bestimmung des Salzsäureverbrauches solcher Wasser bis zur zulässigen Grenze eines Sicherheitsrestes an Carbonathärte von etwa 0,25—0,5° und die öftere Nachprüfung auf Säurefreiheit. Auch durch mechanische Vorklärung und Entcarbonisierung mit Kalk (s. oben) macht man Rohwasser für die genannten Kühlzwecke geeigneter.

In Wollwäschereien braucht man zum Waschen der Schweißwollen weiche, möglichst alkali- und namentlich ätzalkalifreie Wasser, weil Kalk und Magnesia nutzlos Seife verbrauchen und diese Erdalkaliseifen sich infolge ihrer Klebrigkeit an der Wolle festsetzen und das Spinnen beeinflussen und ferner, weil Ätzalkalien die Wolle angreifen.

Das für Färbereizwecke benutzte Wasser soll ebenfalls möglichst weich und alkalifrei sein. Das unerwünschte Eisen wird bei der Reinigung mit entfernt.

Für Wäschereien ist möglichst weiches, eisenfreies Wasser erste Bedingung, während geringe Alkaliüberschüsse weniger von Bedeutung sind, weil ja durch die Waschmittel gewöhnlich recht erhebliche Mengen davon in das Waschwasser gelangen.

Prüfung des gereinigten Wassers.

Der Umfang der Prüfung ergibt sich aus den oben mitgeteilten, an die nach den verschiedenen Verfahren behandelten Wasser zu stellenden Anforderungen.

Ihre Ausführung geschieht nach den angegebenen Untersuchungsweisen. Die Ergebnisse drückt man außer in Gewichtszahlen auch in deutschen Graden aus; Alkaliüberschüsse auch in Grammen im Kubikmeter.

Wenn man 280 ccm Wasser und $n/_{10}$-Lösungen verwendet (Hundeshagen, Zeitschr. f. öffentl. Chem. **1907**, 23) oder 100 ccm und $n/_{28}$-Lösungen (Ristenpart, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 9, **394**; 1910), dann entsprechen die verbrauchten Kubikzentimeter unmittelbar deutschen Härtegradgleichwerten.

Eine vorhandene Trübung löst man in einem Überschuß von Säure und titriert mit Lauge zurück. Sie wird als ungelöste oder schwimmende Härte oder Trübung in deutschen Graden angegeben. Die Anwesenheit von Hydrat ermittelt man qualitativ am einfachsten und schnellsten durch Zusatz von Chlorbarium und Phenolphthalein zum klaren Wasser und Erhitzen. Nach einigem Stehen im geschlossenen Probierglas muß die Flüssigkeit noch rot bleiben.

Zur Mengenbestimmung gibt man zu 100 ccm des klaren, erhitzten Wassers in einem 200-ccm-Kolben $BaCl_2$ im Überschuß und Phenolphthalein, füllt mit CO_2-freiem Wasser auf, kühlt nach dem Aufsetzen eines Natronkalkrohres ab, ergänzt bis zur Marke, läßt nach dem Mischen im verschlossenen Kolben abklären und hebt zum Titrieren 100 ccm mit der Pipette ab. Für solche Bestimmung eignen sich besonders die bis über die Marke geteilten Kolben.

Die Verwendung der in deutschen Graden angegebenen Phenolphthaleinalkalinität P, der Methylorangealkalinität M und der Gesamthärte H zur Wasseruntersuchung und Überwachung der Wasserreinigung hat zuerst Blacher (Rigaer Industr.-Ztg. **23** u. **24**) empfohlen, dann ebenso Hundeshagen (Zeitschr. f. öffentl. Chem. **1907**, 23 und Ristenpart (Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 9, 394; 1910); s. auch Koenig, Nahrungsmittel, IV. Aufl. III_3, S. 549.

Bicarbonate, gegen Phenolphthalein neutral, wirken auf Methylorange mit ihrem vollen Betrag ein. Während von Carbonaten gegen Phenolphthalein nur die Hälfte wirkt, reagieren Hydrate auf beide Indicatoren gleichmäßig (vgl. S. 100 und 110). Demzufolge kann man diese Stoffe getrennt bestimmen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß nur Bicarbonate und Carbonate, sowie Carbonate und Hydrate nebeneinander bestehen können.

Bei Anwesenheit von:

Bicarbonaten ist	$P = O$ nur M vorhanden	
Carbonaten ist	$P = \frac{M}{2}$	
Hydraten ist	$P = M$	
Bicarbonaten u. Carbonaten ist	$P < \frac{M}{2}$	Bicarbonate $= M - 2P$ Carbonate $= 2P$
Carbonaten u. Hydraten ist	$P > \frac{M}{2}$	Carbonate $= (M - P) \cdot 2$ Hydrate $= P - (M - P)$ oder $M - (M - P) 2$.

Bicarbonate vergrößern nur M, Carbonate vergrößern P mit der Hälfte des Betrages, der zu M kommt, und Hydrate erhöhen P und M gleichmäßig. Man kann also aus P und M je nach ihrer Größe und ihrem Verhältnis zueinander berechnen, wieviel von den in Betracht kommenden Stoffen vorhanden ist.

Weil das gereinigte Wasser einen Alkaliüberschuß enthalten soll, muß $M > H$ sein; weil er zum Teil kaustisch sein soll, muß die Beziehung $P > \frac{M}{2}$ herrschen. Wenn $P = \frac{M}{2}$ ist, dann sind im Wasser nur Carbonate. Den Grenzfall $P = M$ soll man, auch wenn $M > H$ ist, zweckmäßiger nicht zulassen, weil zu leicht Ätzkalk in das Reinwasser gelangt.

Am richtigsten ist es, wenn M bis etwa $1^0 > H$, P etwa $0{,}5^0 > \frac{M}{2}$ und $M \cong 4^0$, entsprechend etwa 1,3—1,5 ccm Verbrauch an $n/_{10}$-Säure für 100 ccm Wasser und wenn $P \cong 2{,}5^0$ ist, dann erreicht auch die Härte etwa 3^0 und der Alkaliüberschuß beträgt etwa 1^0 gleich ungefähr 15—20 g Soda im Kubikmeter. Für die Überwachung der Wasserreiniger ergibt sich aus diesem Verfahren allgemein:

Ist $M < H$ . . . . . Mangel an Soda,
„ $M > H$ . . . . . Überschuß an Soda,
„ $P < \frac{M}{2}$ . . . . . Mangel an Kalk,
„ $P > \frac{M}{2}$ . . . . . Überschuß an Kalk.

Prüfung des Wassers aus dem Dampfkessel.

Die Annahme, daß man aus dem Zustand des Kesselwassers die Fehler und Ungenauigkeiten der Wasserreinigung erkennen könne, ist nur mit Einschränkung zutreffend. Wohl kann man im allgemeinen sagen, ob zuviel oder zu wenig Soda zugesetzt wurde, aber eine auch nur annähernde zahlenmäßige Schätzung ist schon hier nicht möglich, viel weniger noch beim Kalk, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die durch Kalk bewirkte Hydratisierung der Soda schon von selbst im Kessel stattfindet, ohne daß dem Wasser Kalk zugesetzt wird. Zwar kann man auch bezüglich des Kalkes von einem Mangel, oder wenn man Ätzkalk nachweisen kann, von einem Zuviel sprechen, aber die Veränderungen durch die Verdampfung und die Ausscheidung, sowie die Verluste durch das Entschlammen lassen nur einen allgemeinen Rückschluß auf die Wasserreinigung aus der Beschaffenheit des Kesselwassers zu, es sei denn, daß man täglich das Reinwasser und Kesselwasser prüft und auch das Abschlammen der Menge nach überwachen kann.

Über die Zersetzung der Soda im Dampfkessel, die schon lange bekannt ist, geben folgende Zahlen Aufschluß.

Das Wasser aus acht Kesseln, deren Speisewasser nur mit Soda nach dem Neckarverfahren gereinigt worden war, enthielt im Mittel in 1 cbm 2285 g Alkali auf Soda berechnet. Der Höchstwert betrug 10540 g, der Niedrigstwert 345 g. Hiervon waren im Mittel 47,1% in Ätznatron übergegangen. Der höchste Wert war hier 64,4%, der niedrigste 19,9%.

Die zur Untersuchung zu bringende Probe entnimmt man aus einem Probierhahn nach gehörigem Durchblasen, darf aber den Hahn nur tropfen und muß das Wasser zur Abkühlung und Vermeidung von Verdampfungsverlust möglichst noch durch ein vorgelegtes Metallrohr laufen lassen. Sie muß gut bedeckt erkalten und dann gefiltert werden.

Bei der im allgemeinen geringen Härte und dem höheren Salzgehalt der Kesselwasser empfiehlt sich die Untersuchung nach Pfeifer-Wartha und die Bestimmung der Lauge nach dem Zusatz von Bariumchlorid.

Bei Kesselwassern, die durch Humussäuren gelb gefärbt sind, ist der Methylorangeneutralpunkt oft schwer zu fassen. Für solche Fälle empfiehlt Blacher (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 21, 970; 1909) die Übersättigung mit Salzsäure, Wegkochen der CO_2 und Zurücktitrieren mit alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein; statt Methylorange nehme man das Dimethylamidoazobenzol.

Den Alkaligehalt der Kesselwasser halte man nicht unter 250 g, zweckmäßiger noch auf etwa 500 g im Kubikmeter auf Soda berechnet.

Bei stark chlorid- und nitrathaltigen Wassern ist aus Rücksicht auf die Korrosionsgefahr diese Zahl auf mindestens 1 kg im Kubikmeter zu erhöhen. Dies gilt selbstverständlich nur für Fälle, bei denen man nach der Art des Reinigungsverfahrens die Regelung der Sodamenge in der Hand hat.

Solche Alkaligehalte im Kesselwasser schaden den Ausrüstungsteilen aus guter Bronze gewöhnlich nichts, nötigenfalls ersetzt man sie durch solche aus Eisen.

Trink- und Brauchwasser.

Von

Prof. Dr. L. W. Winkler, Budapest[1]).

Chemisch reines Wasser kommt in der Natur nicht vor: jedes natürliche Wasser enthält kleinere oder größere Mengen von Salzen usw. gelöst. Im allgemeinen ist das Gletscherschmelzwasser, dann das Regenwasser das reinste; abgesehen von den im Regenwasser gelösten Gasen (N_2, O_2, CO_2) findet man darin fast immer Ammoniak (im Liter 1—5 mg), so auch Spuren von salpetriger Säure und Salpetersäure. Der Regen reißt ferner Staubteile mit sich und löst daraus geringe Mengen mineralischer Bestandteile, z. B. Natriumchlorid. Merkliche Mengen anorganischer Bestandteile, namentlich Schwefelsäure, findet man im Regenwasser, welches im Umkreise von Fabrikstädten gesammelt wurde. Das Regenwasser enthält auch immer Kleinlebewesen und deren Keime.

Das niedergefallene Regenwasser dringt den Bodenverhältnissen entsprechend mehr oder minder tief ein, um stellenweise als Quellwasser wieder zur Oberfläche zu gelangen. Auf diesem seinem Wege kommt das Wasser mit mineralischen Stoffen in innige Berührung und löst davon größere oder geringere Mengen. Die Erdrinde besteht zwar zum größten Teile aus in reinem Wasser fast unlöslichen Verbindungen, das in den Boden eindringende Wasser wird jedoch durch die Bodenluft mit Kohlensäure geschwängert, wodurch es auch solche Verbindungen zu lösen vermag, die sonst in Wasser unlöslich sind. Dementsprechend enthält jedes Quellwasser Calcium- und Magnesiumsalze, die seine Härte bedingen. Calcium und Magnesium kommen im natürlichen Wasser für gewöhnlich hauptsächlich als Bicarbonate und nur in untergeordneten Mengen als Sulfate vor. Auf dem erwähnten Wege löst das Wasser auch geringe Mengen von Natrium- und Kaliumsalzen, ferner gelangen noch Chloride, Nitrate und Silicate hinein. Es finden sich auch Spuren von näher nicht bekannten Kohlenstoffverbindungen im Quellwasser; die Menge der organischen Stoffe ist jedoch im Verhältnisse zu den mineralischen in reinem, natürlichem Wasser verschwindend klein. Das Brunnenwasser ist eine durch Grundwasser gespeiste,

[1]) Mit Benutzung der in der 4. Auflage von Prof. Dr. Fr. Erismann, Zürich, besorgten Bearbeitung und seiner eigenen Publikationen.

künstlich eröffnete Quelle, enthält daher dieselben Bestandteile wie das eigentliche Quellwasser. Manche Quellwässer sind gehaltreicher oder besitzen einen höheren Wärmegrad als die gewöhnlichen; dies sind die sogenannten Mineralwasser.

Das an die Erdoberfläche gelangte Quellwasser setzt seinen Lauf als Bach und Fluß fort. Unterdessen kommt das Wasser vielfach mit Luft in Berührung, wodurch die Bicarbonate teilweise zersetzt werden; Kohlendioxyd entweicht und eine entsprechende Menge der nur wenig löslichen Carbonate des Calciums und Magnesiums werden abgeschieden. Andererseits wird das Wasser der Bäche und Flüsse durch das Regenwasser verdünnt. Darum ist das Flußwasser weicher als das Quellwasser. Das Flußwasser führt auch kleine Trümmer von Mineralien (Ton, Glimmer, Quarz usw.), ferner Stoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs mit sich, welche durch den Regen hineingeschwemmt werden, sowie auch lebende Wesen. Der durch den Fluß mitgeführte Schlamm wird bei ruhiger Strömung abgesetzt, die organischen Bestandteile aber, besonders durch die oxydierende Wirkung der Luft unter Mitwirkung von Kleinlebewesen, mineralisiert: Selbstreinigung der Flüsse.

In diesem Abschnitte sollen besonders die für die hygienische Beurteilung des Wassers maßgebenden Untersuchungsverfahren behandelt werden. Obwohl die meisten dieser Verfahren sich mit denen decken, welche man zur Prüfung des Wassers für technische Zwecke anwendet, so wurden dennoch die einschlägigen, besonders geeigneten Verfahren im vorhergehenden Abschnitt „Kesselspeisewasser“ zusammenfassend schon hervorgehoben.

In natürliche Wasser können verschiedene Verunreinigungen gelangen. Die Kanäle der Ortschaften ergießen ihren Inhalt meist in Flüsse, aber auch das Wasser eines in der Nähe einer Senkgrube oder eines Stalles usw. befindlichen Brunnens kann bei ungenügender Bodenfiltration mehr oder weniger vom durchsickernden Harn und löslichen Fäkalstoffen verunreinigt werden. Abgesehen davon, daß ein solches Wasser als Trinkwasser ekelerregend ist, ist es auch oft direkt gesundheitsschädlich. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß ein solches Wasser von Kleinlebewesen wimmelt, unter denen auch Krankheitserreger vorkommen können. Häufig wird das Wasser auch durch verschiedene Industriebetriebe, besonders durch Fabrikabwässer, verunreinigt (siehe Abschnitt: „Abwässer“). Endlich ist nicht zu vergessen, daß das durch Metallröhren geleitete Wasser metallhaltig werden kann.

Zur Beurteilung der Güte eines Wassers für Trinkwasserzwecke können nur ausnahmsweise die physikalische und chemische Untersuchung genügen: die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung sind heute kaum mehr zu umgehen; außerdem ist auch die Ortsbesichtigung von besonderer Wichtigkeit, um auf die Reinheit oder auf die Verunreinigung des Wassers schließen zu können (s. Beurteilung des Wassers S. 584).

Der Wert einer Wasseruntersuchung hängt in nicht geringem Grade von einer richtigen Probeentnahme ab, da durch Verwendung

schlecht gereinigter Sammelgefäße, alter, schon zu anderen Zwecken verwendeter Korke oder durch Arbeiten mit unsauberen Händen usw. dem Wasser ungemein leicht Verunreinigungen von außen zugeführt werden können. Als Sammelgefäße sind nur wohlgereinigte farblose Glasflaschen zu verwenden; am besten ist es, wenn sie mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehen sind. Aus Pumpbrunnen darf die Wasserprobe immer erst nach längerem Pumpen entnommen werden; aus den Leitungsröhren soll man im allgemeinen (wenn es sich nicht um den Nachweis von Blei handelt) auch erst eine Weile das Wasser ablaufen lassen. In offenen Wasserläufen geschieht das Füllen der Gefäße durch Eintauchen in das zu untersuchende Wasser, wobei man sowohl die Oberfläche, die häufig durch Staub u. dgl. verunreinigt wird, als auch den schlammigen oder sandigen Untergrund zu vermeiden hat. In jedem Falle müssen die Sammelgefäße zuerst mit dem zu untersuchenden Wasser gründlich gespült und dann erst endgültig aufgefüllt werden. Am besten ist es, wenn die Entnahme der Wasserprobe durch einen Sachverständigen geschieht. Zwei Liter genügen meist zur chemischen Untersuchung. Sollen die im Wasser gelösten Gase bestimmt werden, oder wünscht man auch eine bakteriologische Untersuchung vorzunehmen, so müssen beim Entnehmen der Wasserproben besondere Regeln eingehalten werden (s. S. 559 bzw. 580[1]). — Kann das Wasser nicht sogleich untersucht werden, so ist es an einem kühlen Orte (Keller, Eisschrank) aufzubewahren.

A. Untersuchung des Wassers.

I. Physikalische Untersuchung.

Bei Trink- und Brauchwasseruntersuchungen kommen nur Wärmegrad, Klarheit, Farbe, Geruch und Geschmack des Wassers in Betracht. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sowie auch die bei Mineralwasseruntersuchungen übliche Bestimmung des Gefrierpunktes und des daraus berechneten osmotischen Druckes werden in der Regel nicht ausgeführt. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde neuerdings zur Kontrolle von Wasserversorgungsanlagen in Vorschlag gebracht; vgl. u. a. Ernyei, Chem. Ztg. **32**, 697; 1908. Die Bestimmung der Radioaktivität ist für gewöhnlich nur bei Heilquellen- und Mineralwasseruntersuchungen von Wichtigkeit.

Bezüglich der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens und der Radioaktivität vgl.: Ohlmüller-Spitta, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, III. Aufl. (1910), S. 23 bzw. 27. Emmerling, Praktikum der Wasseruntersuchung (1914), S. 12 bzw. 67. Gärtner, Die Hygiene des Wassers (1915), S. 788 bzw. 792. Tillmans, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser (1915), S. 16 bzw. 11. Grünhut, Trink- und Tafelwasser (1918) in v. Buchka,

---

[1]) Genaueres über die Entnahme von Wasserproben vgl. die weiter unten angeführten Fachwerke, sowie S. 592.

Das Nahrungsmittelgewerbe Bd. III, S. 523. Grünhut, Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser (1914) in Kerp, Nahrungsmittelchemie in Vorträgen S. 496.

a) Wärmegradbestimmung.

Diese wird mit einem geprüften, in $^1/_{10}$ Grade geteilten Quecksilberthermometer vorgenommen; gleichzeitig wird auch der Wärmegrad der Luft beobachtet.

Kann man nicht unmittelbar zum Wasser gelangen oder den Thermometerstand nicht ablesen, so wird ein größeres Gefäß mit dem Wasser gefüllt und dessen Wärmegrad unverzüglich bestimmt. Je nachdem der Wärmegrad des Wassers oder der der Luft ein niedrigerer ist, kann vorteilhaft auch ein Minimum- oder Maximum-Thermometer in Anwendung kommen.

b) Klarheit, Farbe, Geruch und Geschmack.

Klarheit und Farbe des Wassers werden so bestimmt, daß man das Wasser in 20—30 cm hohe Zylinder von farblosem Glase einfüllt und diese auf weißes Papier stellt. Zum Vergleiche hält man sich völlig farbloses und klares Wasser bereit. Man beobachtet den Farbenton und allfällige Trübung der Flüssigkeit, indem man von oben in die Zylinder hineinsieht. Huminstoffe geben dem Wasser eine gelbliche oder gelblichbräunliche Färbung, die auch bei längerem Stehen nicht verschwindet, während die von aufgeschlämmten Beimengungen herrührenden Trübungen sich vollständig oder wenigstens teilweise durch Absetzen verlieren. Lehm verleiht dem Wasser eine gelbliche oder grünliche Farbe, an der Luft ausgefallenes Ferrihydroxyd eine rötlich-braune, Calciumcarbonat eine weiße, usw. — Genaueres über Menge und Art der das Wasser trübenden Stoffe kann man auf mikroskopischem Wege, ferner durch Filtrieren und weitere Untersuchung des Rückstandes (Trocknen, Wägen, Veraschen) erfahren. Äußerst fein aufgeschlämmte Stoffe dringen freilich auch manchmal durch gute Filter. Überhaupt hat für gewöhnlich der chemischen Untersuchung des Wassers ein gründliches Filtrieren vorauszugehen, sobald dasselbe nicht ganz klar ist.

Um zu ermitteln, ob das Wasser riechende Stoffe enthält, erwärmt man es in einem großen, halbgefüllten Kolben auf 40—50° C. Besonders deutlich tritt ein allfälliger Geruch beim Umschwenken des Kolbens hervor.

Zur Geschmacksprüfung bringt man das Wasser auf den Wärmegrad von 15—20° C. Verunreinigungen durch Eisensalze, Leuchtgas, Moder- und Fäulnisstoffe, allenfalls auch größere Kochsalzmengen werden leicht geschmeckt. Bei verdächtigem Wasser wird man das Kosten des Wassers natürlich unterlassen.

Bezüglich der Bestimmung der Klarheit und Durchsichtigkeit, der Farbe, des Geruches und Geschmackes vgl. Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, III. Aufl. (1916), S. 10, 14, 23 bzw. 25, ferner die schon erwähnten Fachwerke.

II. Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung des Wassers kann eine mehr oder weniger ausgedehnte sein. Oft reicht man, wenigstens für hygienische Zwecke, mit einer Bestimmung des Abdampfrückstandes, des Härtegrades, des Reduktionsvermögens, des Chlor-Ions und des Proteid-Ammoniaks, nebst qualitativer Prüfung auf Ammoniak, Schwefel-, Salpeter- und salpetrige Säure aus. Nicht selten wird jedoch eine erschöpfende Analyse benötigt, und zuweilen kommt es wesentlich auf die Bestimmung einzelner Bestandteile (Eisen, Mangan, Blei usw.) an.

Bei Wasseranalysen ist es auch heutzutage noch üblich, das Ergebnis der Analyse in den der dualistischen Formel entsprechenden Komponenten der Salze auszudrücken; es wird also im Analysenbefund angegeben, wieviel das Wasser an Kalk (CaO), an Magnesia (MgO), bzw. an Schwefelsäure (SO_3), Salpetersäure (N_2O_5) usw. enthält. Schon im Jahre 1864 schlug C. v. Than aus praktischen Gründen vor[1]), das Ergebnis der Mineralwasseranalysen so auszudrücken, daß wir angeben, wieviel es an Calcium (Ca), an Magnesium (Mg), bzw. an Schwefelsäurerest (SO_4), Salpetersäurerest (NO_3) usw. enthält. Die neueren Untersuchungen über die Konstitution der Salzlösungen führten zu dem Ergebnisse, daß die Salze in verdünnten wäßrigen Lösungen großenteils in ihre Ionen dissoziiert sind. Da die natürlichen Wässer ja eigentlich nur sehr verdünnte Salzlösungen sind, so enthalten sie dieser Theorie entsprechend die gelösten Salze fast ausschließlich in Form von Ionen; ein natürliches Wasser enthält also Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$), Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$), bzw. Sulfat-Ion (SO_4''), Nitrat-Ion (NO_3') usw., so daß die von v. Than schon früher vorgeschlagene Ausdrucksweise mit der Dissoziationstheorie im vollen Einklang steht. Es wäre demnach sehr wünschenswert, daß auch bei Trinkwasseranalysen das Ergebnis den v. Thanschen Prinzipien entsprechend ausgedrückt werden würde, da wir in dieser Weise auch den modernen ionistischen Anschauungen gerecht werden. Diese schon bei der ersten Bearbeitung (V. Aufl., 1904) dieses Abschnittes durch den jetzigen Verfasser empfohlene Ausdrucksform der Analysenergebnisse wird besonders warm von Grünhut befürwortet. In seinen unlängst erschienenen Werken (vgl. S. 487) wird diese Ausdrucksweise konsequent durchgeführt. Es soll aber hier im großen und ganzen dennoch die ältere Darstellung beibehalten werden, da sich die neueren Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschungen bei chemisch-technischen und hygienischen Untersuchungen noch nicht allgemein eingebürgert haben. Verfasser dieses Abschnittes konnte sich also auch jetzt noch nicht entschließen, in diesem für die Praxis bestimmtem Werke mit der bei Wasseranalysen allgemein eingebürgerten Ausdrucksweise zu brechen, und den Gegenstand ausschließlich den ionistischen Anschauungen gemäß zu behandeln,

[1]) C. v. Than, Über die Zusammenstellung der Mineralwasseranalysen; Sitzungsberichte d. Wien. k. Akad. 1865, Bd. LI. — Die chemische Konstitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben; Tschermaks mineralog. und petrograph. Mitteilungen, 11, 487.

trotzdem er ein Schüler des verewigten Prof. Dr. C. v. Than ist, und in Ungarn schon seit 50 Jahren fast alle Mineralwasseranalysen in der von v. Than vorgeschlagenen Ausdrucksform veröffentlicht werden, ihm also eben diese Ausdrucksweise von Jugend an die geläufigere ist.

Für gewöhnlich werden bei Wasseruntersuchungen ihrer raschen Ausführbarkeit halber die maßanalytischen Verfahren den gewichtsanalytischen vorgezogen. Deshalb wurden in diesem Abschnitte die eigentlichen maßanalytischen Verfahren, sowie auch die maßanalytischen Verfahren durch Farbenvergleich besonders berücksichtigt; es sind für alle unmittelbar zur Bestimmung gelangende Bestandteile maßanalytische Verfahren angegeben.

a) Abdampfrückstand.

Der Abdampfrückstand enthält alle im Wasser gelösten anorganischen und organischen Stoffe mit Ausnahme derjenigen Verbindungen, welche sich schon bei einem verhältnismäßig niedrigen Wärmegrad verflüchtigen. Zur Bestimmung desselben werden 250—1000 ccm Wasser in einer gewogenen Platin- oder Glasschale auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft. Um das Hineinfallen von Staubteilchen aus der Luft in das abzudampfende Wasser zu verhüten, befestigt man in geeigneter Entfernung über der Schale einen V. Meyerschen Glastrichter (S. 36, Fig. 16). Nachdem alles Wasser zur Trockne gebracht ist, entfernt man die Schale vom Wasserbade, reinigt ihre Außenseite mit einem weichen, sauberen Tuche und bringt sie in einen Lufttrockenschrank, welcher auf 100° C beständig erhalten werden kann. Nach dreistündigem Trocknen wird die Schale in einen Exsiccator gebracht und nach völligem Erkalten gewogen. Da das erste Wägen immer etwas längere Zeit in Anspruch nimmt, und die im Abdampfrückstand enthaltenen Salze häufig Neigung haben, Wasser aus der Luft anzuziehen, so findet man das Gewicht hierbei nicht selten etwas zu hoch. Man trocknet deshalb nochmals und wägt wieder, fährt überhaupt mit dem Trocknen und Wägen so lange fort, bis Gewichtsbeständigkeit eintritt.

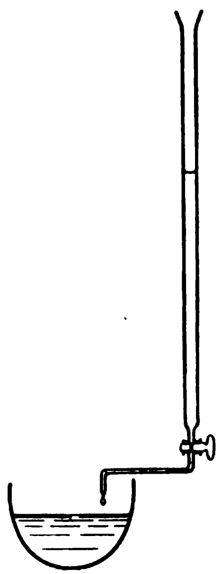
Es ist im Interesse der Vergleichung verschiedener Analysen wichtig, daß im allgemeinen immer bei einem und demselben Wärmegrad getrocknet werde, da man, wie die Beobachtungen von Sell (Mitteilungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes, I, 1881) gezeigt haben, etwas andere Werte erhält, je nachdem man das Trocknen des Abdampfrückstandes bei 100°, 140° oder 180° vornimmt. Der bei 100° getrocknete Rückstand enthält nämlich zuweilen noch erhebliche Mengen von Krystallwasser oder hygroskopischem Wasser, da verschiedene anorganische Salze (Gips, Bittersalz, namentlich aber Calcium- und Magnesiumchlorid) ihr Krystallwasser erst bei einem höheren Wärmegrad abgeben, und amorph abgeschiedene mineralische und organische Verbindungen bei 100° zuweilen noch hygroskopisches Wasser zurückhalten. Bei Gegenwart größerer Mengen der erwähnten Salze erhält man also ein richtigeres Ergebnis, wenn man beim Trocknen den Wärmegrad auf 140° oder noch besser auf 180° steigert. Allerdings erleiden manche in dem Abdampf-

rückstand vorhandene Stoffe bei diesem Wärmegrad bereits eine teilweise Zersetzung.

Um sich über die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe zu orientieren, wird die Platinschale, in der sich der Abdampfrückstand befindet, auf freier Flamme stärker erhitzt. Ist das Wasser arm an organischen Stoffen, so färbt sich der Rückstand kaum gelblich; im entgegengesetzten Falle bräunt oder schwärzt er sich. Sind die organischen Stoffe mehr pflanzlichen Ursprungs, so wird bei deren durch Hitze verursachten Zersetzung nur ein schwacher, wenig kennzeichnender Geruch wahrnehmbar sein, sind aber stickstoffhaltige organische Stoffe in größerer Menge vorhanden, so riecht der Rauch versengtem Horne ähnlich.

b) Alkalinität.

Frisch geschöpftes Quell- oder Brunnenwasser ist fast immer von sehr schwach saurer Reaktion, welche durch freie Kohlensäure bedingt wird. Dementsprechend bleibt eine solche Wasserprobe, mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung und einem Tropfen Kalkwasser versetzt, farblos. Verwenden wir aber Methylorange als Indicator, so ist die Reaktion der natürlichen Wässer scheinbar alkalisch, denn es wird das Hinzufügen einer gewissen Menge Salzsäure nötig sein, bis das Wasser eine eben bemerkbare saure Reaktion annimmt; ist dieser Punkt erreicht, so ist die Gesamtmenge der Bicarbonate in Chloride umgewandelt worden. Verwendet man einen für freie Kohlensäure empfindlichen Indicator (Alizarin, Lackmus usw.), so muß man, um diesen Punkt zu erreichen, beim Zutröpfeln der Salzsäure die sich entwickelnde Kohlensäure durch kräftiges Kochen fortwährend austreiben. Die Alkalinität der natürlichen Wässer ist in diesem Sinne zu verstehen.


Fig. 1. Heißtitrationsbürette.

Zur Bestimmung der Alkalinität nach Wartha[1]) werden „100 ccm Wasser mit Alizarin als Indicator versetzt, kochend mit $n/_{10}$-Salzsäure titriert, bis die zwiebelrote Farbe in gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht mehr wiederkehrt“.

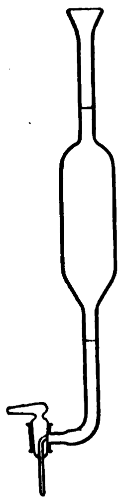
Äußerst scharf sieht man den Farbenumschlag, auch bei künstlicher Beleuchtung, wenn man das Titrieren in einer glänzenden Platin- oder Silberschale vornimmt. Dieses Bestimmungsverfahren der Alkalinität ist das genaueste. Bei der Untersuchung von sehr weichem natürlichen Wasser kann vorteilhaft nur dieses Verfahren

[1]) Pfeifer, Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 198; 1902).

angewendet werden. Man benütze bei der Ausführung der Bestimmung in diesem Falle unbedingt eine Metallschale; ist größte Genauigkeit erforderlich, so nimmt man $n/_{50}$-Salzsäure als Meßflüssigkeit. Zweckmäßig ist es bei der Bestimmung der Alkalinität nach Wartha eine kleine Hahnbürette mit verlängerter und seitwärts gebogener dünner Ausflußröhre zu verwenden (Fig. 1).

Bei eisenhaltigem Wasser versagt jedoch das Verfahren. In diesen Fällen kann man sich so helfen, daß man das Untersuchungswasser mit Luft zusammenschüttelt, und das nach einigen Stunden durch einen Wattebausch geseihte Wasser zur Untersuchung benutzt (Zeitschr. f. angew. Chemie 29, I, 218; 1916).

Wartha bezeichnet die Alkalinität in Graden, welche die Zahl der auf 100 ccm des Wassers verbrauchten Kubikzentimeter $n/_{10}$-Säure bezeichnen.


Fig. 2.
Hahnpipette.

Noch leichter läßt sich die Alkalinität bestimmen, wenn man als Indicator Methylorange benutzt (Lunge)[1]. Man versetzt 100 ccm des Wassers mit 1 oder 2 Tropfen wäßriger Methylorangelösung (1 : 1000) und titriert mit $n/_{10}$-Salzsäure bis zur rötlichen Farbe.

Nimmt man mehr Methylorangelösung als vorgeschrieben, so ist die Endreaktion beim Titrieren weniger scharf; dasselbe ist der Fall, wenn man Schwefelsäure anstatt der Salzsäure benutzt. Um zu einem ganz richtigen Ergebnis zu gelangen, muß man jedoch von der verbrauchten $n/_{10}$-Salzsäure 0,10 ccm in Abzug bringen, da diese Menge Salzsäure dazu nötig ist, um die Endreaktion hervorzurufen. — Bezüglich der Darstellung der $n/_{10}$-Salzsäure vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 28, I, 264; 1915.

Bei dem Verfahren von Lunge ist der Farbenumschlag viel weniger scharf, als bei dem Verfahren von Wartha. Das Verfahren von Lunge hat aber den Vorteil, daß das Kochen entfällt, und ein Eisengehalt des Wassers keine Störung verursacht, solange das Eisen gelöst ist; ein durch Eisenhydroxyd getrübtes Wasser wird man vorher durch Watte seihen.

Da die Bestimmung der Alkalinität leicht auch an Ort und Stelle ausgeführt werden kann, so eignet sie sich besonders bei fortlaufenden Untersuchungen, um zu erfahren, ob sich die Zusammensetzung des Wassers nicht geändert hat. Ferner kann man aus der Alkalinität eines Wassers dessen Carbonathärte (S. 496) und auch die Menge der festgebundenen und halbgebundenen Kohlensäure (S. 528) bzw. des Hydrocarbonat-Ions (S. 532) in einfachster Weise berechnen.

Zum Abmessen einer Wasserprobe von 100 ccm benützt man bei der Wasseranalyse zweckmäßig die aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 2) ersichtliche Pipette mit Hahn. Mit dieser Pipette arbeitet

[1]) Die Wasserversorgung von Zürich, Zürich 1885, 104.

man bequemer und genauer als mit dem Meßkolben, der gewöhnlich auf Einguß geeicht ist, also ausgespült werden muß. — Man achte, daß die Ausflußspitze des Hahnes nicht zu eng sei, damit das Ausfließen des Wassers gehörig rasch erfolge; die Innenweite der mit Marken versehenen Röhren betrage etwa 15 mm. Außer Gebrauch wird die Pipette mit einem Bechergläschen bedeckt gehalten (Zeitschr. f. angew. Chemie 29, I, 219; 1916).

c) Härte.

Man bezeichnet in Deutschland die Gewichtsteile von Kalk (CaO) in 100000 Gewichtsteilen Wasser als Härtegrade, wobei für vorhandene Magnesiumverbindungen die äquivalente Menge Kalk in Rechnung kommt. Zeigt also ein Wasser 10 Härtegrade, so schließen wir daraus, daß es in 100 000 Gewichtsteilen 10 Gewichtsteile Kalk (oder auch teilweise äquivalente Mengen von Magnesia) an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden, enthalte.

Je nachdem ein natürliches Wasser von geringerer oder bedeutenderer Härte ist, wird es als weich, bzw. als hart bezeichnet. Zur näheren Angabe der Härtestufe könnte folgende Tabelle benützt werden:

Härte[1])	Benennung
unter 5°	sehr weich
5—10°	weich
10—20°	mittelhart
20—30°	hart
über 30°	sehr hart.

Zur genauen Ermittlung der Härte bestimmt man gewichtsanalytisch, wieviel das Wasser an Kalk und Magnesia enthält (S. 535). Jedes Zentigramm in 1000 ccm Wasser gefundenes Calciumoxyd bedeutet einen deutschen Härtegrad; die in 1000 ccm gefundene Menge Magnesiumoxyd in Zentigrammen ist mit 1,4 zu multiplizieren. Die Summe der durch Kalk und Magnesia verursachten Härte gibt die Gesamthärte.

Die Härte eines Wassers läßt sich auch gut alkalimetrisch bestimmen. Von den vorgeschlagenen Methoden soll hier die von Wartha angegebene beschrieben werden[2]). Nach dieser Methode wird vorerst mit 100 ccm Wasser die Alkalinität unter Anwendung von Alizarin als Indicator bestimmt (S. 491). „Das neutralisierte Wasser wird nun mit einem Überschusse einer Lösung, bestehend aus gleichen Teilen $n/_{10}$-Natriumhydroxyd- und $n/_{10}$-Natriumcarbonatlösung, versetzt, einige Minuten gekocht, sodann abgekühlt, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert und in 100 ccm des Filtrates das überschüssige Alkali durch Titration mit $n/_{10}$-Salzsäure bestimmt, wobei man Methylorange als Indicator verwendet. Die verbrauchten Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Lauge auf 200 ccm des Filtrates bezogen, multipliziert mit 2,8, ergeben die Gesamthärte in deutschen Härtegraden.“

---

[1]) Unter Härtegraden sind in diesem Abschnitt immer deutsche Grade verstanden.

[2]) Pfeifer, Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 198; 1902.

Einfacher ist es, bei der Bestimmung der Härte nach Wartha nur einen Indicator, nämlich Methylorange, anzuwenden. Nachdem man mit Verwendung dieses Indicators die Alkalinität bestimmt hat, erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Aufkochen und versetzt sie erst dann mit $n/_{10}$-Natriumhydroxyd-Natriumcarbonatlösung im gehörigen Überschusse[1]).

Für die alltägliche Laboratoriumpraxis eignet sich ihrer Einfachheit und schnellen Ausführbarkeit halber besonders das neuere Härtebestimmungsverfahren von C. Blacher[2]).

Das Prinzip der Blacherschen Methode besteht darin, daß das Calcium und Magnesium als Palmitate glatt gefällt werden, wenn man zu Calcium- oder Magnesium-Ion enthaltender Lösung allmählich eine neutrale Lösung von Kaliumpalmitat hinzufügt; wird dann Palmitatlösung im Überschuß zugefügt, so erleidet dieser Überschuß hydrolytische Spaltung, es entsteht freies Alkali, respektive Hydroxyl-Ion, das mittels Phenolphthaleins angezeigt wird.

In folgendem ist die Darstellung der erforderlichen Meßflüssigkeit, sowie die Ausführung der Härtebestimmung nach diesem Verfahren in der von L. W. Winkler angegebenen Form beschrieben (Zeitschr. f. anal. Chemie 53, 409; 1914 und 34, I, 143; 1921).

Zur Darstellung der Kaliumpalmitatlösung gibt man in einen Kochkolben von anderthalb Liter 500 ccm starken Weingeist (von 95%), 300 ccm destilliertes Wasser, 0,1 g Phenolphthalein und 25,6 g reinste Palmitinsäure; gewöhnliche stearinsäurehaltige Palmitinsäure ist nicht verwendbar. Man erwärmt auf dem Dampfbade und setzt unter Umschwenken so lange klare weingeistige Kaliumhydroxydlösung hinzu, bis alles gelöst und die Lösung schwach rosenrot geworden ist. Sollte man zu viel Kaliumhydroxydlösung hinzugefügt haben, so entfärbt man die Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure und gibt nun wieder Kaliumhydroxydlösung bis zur rosenroten Färbung hinzu. Die Kaliumhydroxydlösung bereitet man sich durch Lösen von 7—8 g zu Pulver zerriebenem Kaliumhydroxyd in etwa 50 ccm warmem starkem Weingeist. Nach dem Erkalten wird die Palmitatlösung in einen Literkolben überfüllt und hier mit starkem Weingeist zu 1000 ccm ergänzt. Zur Benutzung im Laboratorium eignet sich diese Lösung gut. Soll aber mit der Kaliumpalmitatlösung an einem kalten Orte gearbeitet werden, so empfiehlt sich die Bereitung mit Propylalkohol, da aus der mit Äthylalkohol bereiteten Lösung, beim Abkühlen unter 15°, sich allmählich Palmitinsäure ausscheidet, und zwar um so leichter, je blasser rosenrot sie gefärbt ist. Wird die mit Propylalkohol bereitete Lösung nach einigen Tagen filtriert,

---

[1]) Diese Ausführungsform der Härtebestimmung nach Wartha wurde schon in der 5. Auflage dieses Werkes (1, 776) vorgeschlagen; neuerdings wird dieses Verfahren von Singer unter der Bezeichnung Wartha-Pfeifersche Methode beschrieben (Chem. Ztg. 42, 794; 1918). — Vergleiche ferner Zeitschr. für angew. Chem. 34, I, 115, 143; 1921.

[2]) C. Blacher, P. Grünberg und M. Kissa, Riga. Die Verwendung von Kaliumpalmitat bei der Wasseranalyse (Chem. Ztg. 37, 56; 1913).

so bleibt sie dann, auch beim Abkühlen auf 0°, klar. — Blacher verwendet eine glycerinhaltige, weingeistige Kaliumpalmitatlösung.

Zur Bestimmung des Titers der Kaliumpalmitatlösung benutzt man dem Vorschlage Blachers gemäß Kalkwasser. Nach den Beobachtungen von L. W. Winkler verfährt man zweckmäßig wie folgt: In eine etwa 200 ccm fassende Flasche gibt man nach Augenmaß 40 bis 50 ccm klares Kalkwasser, das aus gebranntem Marmor und reinem destilliertem Wasser bereitet wurde, und titriert mit $n/_{10}$-Salzsäure, als Indicator 1 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) benutzend.

Die neutrale Flüssigkeit wird nun mit gewöhnlichem, also kohlensäurehaltigem destilliertem Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt und mit einem Tropfen Chlorwasser oder Bromwasser (0,5%) versetzt, wodurch sofortige Entfärbung erfolgt. Man gibt jetzt zur Flüssigkeit 0,5 ccm (25 Tropfen) 1%ige, mit starkem Weingeiste bereitete Phenolphthaleinlösung[1]), darauf tropfenweise so lange $n/_{10}$-Natronlauge, bis die Flüssigkeit kräftig rot gefärbt erscheint, und diese Farbe auch nach einigem Stehen nicht mehr verblaßt. Man träufelt nun zur Flüssigkeit unter Umschwenken langsam so lange $n/_{10}$-Salzsäure, bis sie eben farblos geworden ist, und fügt noch einen Tropfen $n/_{10}$-Salzsäure im Überschuß hinzu. In diese Lösung wird dann unter fleißigem Umschwenken so lange Kaliumpalmitatlösung hinzufließen gelassen, bis die anfänglich vom sich bildenden Calciumpalmitat schneeweiße Flüssigkeit nicht nur eben bemerkbar, sondern ausgesprochen rosenrot gefärbt erscheint, und diese Färbung auch einige Minuten bestehen bleibt. Von der verbrauchten Kaliumpalmitatlösung werden als Verbesserung 0,3 ccm in Abzug gebracht; wird nur bis zur eben bemerkbaren rosenroten Färbung titriert, so beträgt der Verbesserungswert — 0,2 ccm. Ist die Kaliumpalmitatlösung richtig, so beträgt die verbrauchte verbesserte Menge davon eben so viel, als $n/_{10}$-Salzsäure beim anfänglichen Titrieren des Kalkwassers benötigt wurde.

Man kann zum Bestimmen des Titers der Palmitatlösung auch eine Calciumchloridlösung von 100 Härtegraden verwenden (vgl. S. 538). Von dieser Lösung werden 50 ccm mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt, 0,5 ccm 1%ige Phenolphthaleinlösung hinzugefügt und die Vorbehandlung mit Lauge und Säure in angegebener Weise vorgenommen.

Die Härtebestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

Vorerst bestimmt man die Alkalinität des Wassers (mit 100 ccm) nach Lunge (S. 492). Bevor man nun die Härtebestimmung nach Blacher vornimmt, muß erst der größte Teil der gelösten Kohlensäure entfernt werden. Geringe Mengen Kohlensäure (etwa 1 ccm in 100 ccm) stören durchaus nicht, sind sogar erwünscht. Bezüglich des Austreibens der Kohlensäure bemerke ich folgendes:

Arbeitet man im Laboratorium, so läßt man einige Minuten lang einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen. Beim Arbeiten außerhalb des Laboratoriums ist die von Blacher empfohlene Durchlüftung mit einem kleinen Handgebläse vorzunehmen. Bei fortlaufenden

[1]) Nimmt man zu wenig Phenolphthalein, so ist die Endreaktion nicht scharf.

Wasseruntersuchungen ist es am bequemsten, das Titrieren mit Salzsäure im Becherglase auszuführen (am besten benutzt man Bechergläser nach Phillips) und dann die Flüssigkeit bis zum nächsten Tage einfach an einem staubfreien Orte stehen zu lassen; man kann zum Überfluß den Inhalt des Becherglases von Zeit zu Zeit auch umschwenken.

Mit der nur geringe Mengen Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeit wird nun ganz so verfahren wie bei der Titerstellung.

Die verbrauchten Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Palmitatlösung, um 0,3 bzw. 0,2 ccm verkleinert und mit 2,8 multipliziert, ergeben die Gesamthärte des Wassers in deutschen Härtegraden; bei sorgfältigen Arbeiten sind die Ergebnisse auf 0,5° richtig.

Handelt es sich um besonders hartes Wasser, so verdünnt man erst auf etwa 50°.

Liegt gefärbtes Wasser vor, so gibt man zu einer gemessenen Wasserprobe einige Kubikzentimeter Salzsäure und einen Kubikzentimeter Salpetersäure und verdampft in einer Glasschale fast zur Trockne. Man löst den Rückstand in destilliertem Wasser und verdünnt auf die anfängliche Raummenge.

Auf die besprochene Weise erhält man die Gesamthärte des Wassers. Nun wird beim Kochen die größte Menge der im Wasser enthaltenen Bicarbonate des Calciums und Magnesiums als Carbonate gefällt. Das Wasser wird also durch das Kochen weicher, und man nennt die Härte des auf die ursprüngliche Raummenge gebrachten gekochten Wassers die bleibende oder permanente Härte. Der Unterschied zwischen Gesamthärte und bleibender Härte wird als vorübergehende oder temporäre Härte bezeichnet.

Zur Bestimmung der bleibenden Härte wird das zu untersuchende Wasser $^1/_2$ Stunde hindurch gekocht, wobei man das verdampfende Wasser recht oft annähernd durch destilliertes Wasser ersetzt, dann wird abgekühlt und auf ursprüngliche Raummenge gebracht, endlich die Härte des Filtrates bestimmt (Tiemann-Gärtner, Untersuchung und Beurteilung der Wässer, IV. Aufl. S. 92). Jetzt wird aber zumeist so verfahren, daß man aus der Alkalinität (S. 491) des Wassers die Carbonathärte berechnet (1 ccm $n/_{10}$-Säure auf 100 ccm Wasser = 2,8 deutsche Grade) und diese dann von der Gesamthärte in Abzug bringt[1]).

Bei Kesselspeisewässern, die mit unnötig viel Soda gereinigt worden sind, kann die aus der Alkalinität berechnete Carbonathärte auch größer sein, als die durch Kalk und Magnesia verursachte Härte; in diesem Falle enthält das Wasser überschüssiges Natriumcarbonat bzw. Natriumbicarbonat. Dies ist auch bei den artesischen Wässern der ungarischen Tiefebene recht oft der Fall.

L. W. Winkler möchte empfehlen, für die mit dem neueren Verfahren erhaltenen Werte die Bezeichnungen Carbonathärte und Resthärte zu benutzen, während für die durch das Kochverfahren

[1]) Pfeifer, Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 198; 1902. (Von Lunge ist dies schon 1885 a. a. O. vorgeschlagen und seither sehr allgemein ausgeführt worden.)

erhaltenen, von diesen wesentlich verschiedenen Werte die alten eingebürgerten Namen vorübergehende und bleibende Härte zu behalten wären (vgl. O. Mayer, Zeitschr. f. anal. Chemie 54, 289; 1915). Besonders bei Kesselspeisewässer könnte es angezeigt sein, im Analysenbefund einerseits die Carbonathärte und Resthärte, andererseits die vorübergehende und bleibende Härte anzuführen.

So war z. B. bei der Untersuchung von Leitungswasser das Ergebnis:

Carbonathärte . . .	9,6°	Vorübergehende Härte	6,0°
Resthärte	0,5°	Bleibende Härte . .	4,1°
Gesamthärte . . .	10,1°	Gesamthärte	10,1°

Bei überschüssiges Alkalibicarbonat enthaltenden Wässern könnten die Bezeichnungen: scheinbare Carbonathärte und Kalkmagnesiahärte benutzt werden; der hier irreführende Ausdruck „Gesamthärte" entfällt (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, I, 113; 1917).

d) Reduktionsvermögen.

In reineren natürlichen Wassern finden sich gewöhnlich nur geringe Mengen organischer Stoffe, die dann im wesentlichen aus Zersetzungsstoffen von Pflanzenüberresten bestehen, meist nur wenig Stickstoff enthalten und als Humussubstanzen (Huminstoffe) bezeichnet werden. Daneben kommen aber auch, namentlich in Wassern, die irgendwelchen Verunreinigungen von der Oberfläche aus ausgesetzt oder in Berührung mit verunreinigtem Boden geraten sind, stickstoffreiche Zersetzungsstoffe tierischer Abfälle sowie auch Überreste vom Stoffwechsel des tierischen Körpers vor. Die dabei in Betracht kommenden organischen Verbindungen haben sehr verschiedene Eigenschaften. Einige sind leicht oxydierbar und leicht zersetzlich, andere schwer oxydierbar und beständig; manche verflüchtigen sich schon bei dem Sieden mit den Wasserdämpfen, viele bleiben beim Abdampfen des Wassers zurück. Auch in hygienischer Beziehung ist ihre Bedeutung eine ganz verschiedene: während die von Pflanzenüberresten stammenden organischen Stoffe im allgemeinen als hygienisch belanglos betrachtet werden können, macht die Gegenwart stickstoffhaltiger Zersetzungsstoffe des tierischen Stoffwechsels das Wasser in hohem Grade verdächtig.

Die Bestimmung einzelner organischer Verbindungen im Wasser bietet sowohl ihrer Mannigfaltigkeit wegen, als auch weil man über deren Zusammensetzung vielfach noch im unklaren ist, große, teilweise unüberwindliche Schwierigkeiten. Man wird deshalb gegenwärtig von dem Analytiker wesentlich nur die Beantwortung der Fragen verlangen können, ob ein Wasser beachtenswerte Mengen organischer Verunreinigungen aufweist, und ob die letzteren mehr pflanzlichen oder mehr tierischen Ursprungs sind. Von rein hygienischem Standpunkte aus ist die zweite Frage sogar wichtiger als die erste.

Bei der Unmöglichkeit, die Menge der organischen Verbindungen im Wasser unmittelbar zu bestimmen, müssen wir uns damit begnügen,

auf mittelbarem Wege hiervon wenigstens eine annähernde Vorstellung zu bekommen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß wir das Reduktionsvermögen des natürlichen Wassers bestimmen.

Eine wenigstens annähernd den wirklichen Verhältnissen entsprechende Antwort auf die zweite Frage erhalten wir durch Abspaltung und Bestimmung des Stickstoffs der organischen Stoffe in der Form des sogenannten Albuminoid- oder des Proteidammoniaks.

Hier soll in erster Linie das auf der Oxydierbarkeit der organischen Stoffe beruhende Verfahren beschrieben werden; von der Bestimmung des Albuminoid- und Proteidammoniaks wird weiter unten (S. 545) die Rede sein.

Um das Reduktionsvermögen natürlicher Wässer zu bestimmen, bedient man sich des Kaliumpermanganates; man stellt nämlich die reduzierende Wirkung des natürlichen Wassers entweder auf saure (W. Kubels Verfahren) oder auf alkalische Permanganatlösung (F. F. Schulzes Verfahren) fest. Welches dieser Verfahren das empfehlenswertere sei, darüber ist die Meinung der Fachgenossen geteilt, ebenso auch über die Art der Ausführung der Messungen.

Zur Beantwortung der Frage, ob das Oxydieren mit saurer oder mit alkalischer Permanganatlösung vorteilhafter ist, diene folgendes (L. W. Winkler, Zeitschr. f. anal. Chemie 41, 419; 1902): Auf Grund von Erfahrungen ist entschieden die Oxydation in alkalischer Lösung zu befürworten, und zwar nicht nur, weil in alkalischer Lösung die Oxydation der organischen Stoffe zumeist eine vollständigere ist, und auch die Gegenwart größerer Mengen von Chloriden keinen störenden Einfluß ausübt, sondern besonders darum, weil die alkalische Flüssigkeit unvergleichlich ruhiger im Kochen erhalten werden kann als die saure. Dieser scheinbar geringfügige Umstand ist in der Praxis dennoch von Bedeutung, da, wenn das zu untersuchende Wasser rein ist, dasselbe, wenn angesäuert, nach dem Austreiben der gelösten Gase kaum mehr im Kochen erhalten werden kann: es findet abwechselnd ein Siedeverzug und ein stürmisches Aufkochen statt, wobei leicht ein Verlust entsteht. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens der natürlichen Wasser ist also in der weiter unten beschriebenen Weise vorzunehmen. Die nötigen Lösungen sind folgende:

a) Verdünnte Schwefelsäure. Mit 300 ccm in einem Kolben befindlichen destillierten Wassers werden 100 ccm reinste käufliche Schwefelsäure gemengt.

b) Oxalsäurelösung. Käufliche Oxalsäure wird erst aus salzsäurehaltigem, sodann aus reinem destilliertem Wasser umkrystallisiert und bei Zimmerwärmegrad an der Luft so lange getrocknet, bis die Krystalle nicht im geringsten mehr aneinander haften. Von der so erhaltenen reinen Oxalsäure werden 0,630 g unter Hinzufügung von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (siehe unter a) in reinem destillierten Wasser auf 1000 ccm gelöst. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. Die so dargestellte $n/_{100}$-Oxalsäurelösung kann ein Jahr lang (Veränderung etwa $-0{,}5\,^0/_0$) als richtig betrachtet werden.

c) Alkalische Permanganatlösung. Man löst 100 g reinstes Natriumhydroxyd in 500 ccm destilliertem Wasser und fügt zu der noch warmen Lauge 1,58 g Kaliumpermanganat hinzu. Nachdem sich das Salz gelöst hat und die Flüssigkeit erkaltet ist, verdünnt man auf 1000 ccm. Aus dieser in Vorrat gehaltenen $n/_{20}$-Lösung wird die $^1/_{100}$ normale durch weiteres Verdünnen mit reinstem destilliertem Wasser bereitet. Der Titer dieser Permanganatlösung wird in einem ganz kleinen Kochkolben mit 10 ccm der $n/_{100}$-Oxalsäurelösung bestimmt; zum Ansäuern nimmt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure. Verwendet man bei der Bestimmung des Titers so viel Permanganatlösung, daß die Flüssigkeit eben nur bemerkbar rosenrot gefärbt ist, so ist als Verbesserung 0,05 ccm in Abzug zu bringen. Die Färbung der Flüssigkeit ist in der Weise zu beobachten, daß man das Kochfläschchen über eine Milchglasplatte hält. Zum Messen der Permanganatlösung verwendet man eine mit Vaseline geschmierte enge Hahnbürette.

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens des natürlichen Wassers wird so vorgenommen, daß von demselben 100 ccm in einen Erlenmeyer-Kochkolben von 300 ccm geschüttet und mit 10 ccm $n/_{100}$ alkalischer Permanganatlösung versetzt werden; der Kolben wird nun auf einer Asbestplatte bis zum Aufkochen der Flüssigkeit mit großer Flamme erhitzt, sodann die Flamme so geregelt, daß die Flüssigkeit in ruhigem, gleichmäßigem Kochen verbleibt. Sollte die Flüssigkeit rein grün geworden sein, so werden noch 10 ccm $n/_{100}$ alkalische Permanganatlösung hinzugefügt. Nachdem die Flüssigkeit, vom Aufkochen an gerechnet, 10 Minuten hindurch im Kochen erhalten wurde, wird der Kolben von der Flamme entfernt, unmittelbar darauf werden unter Schwenken erst 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und dann sogleich 10 (20) ccm $n/_{100}$-Oxalsäurelösung hinzugefügt. Nach Verlauf einiger Minuten, nachdem die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, wird nun von der in der Bürette enthaltenen alkalischen Permanganatlösung tropfenweise noch so viel hinzugeträufelt, bis die Flüssigkeit eben nur bemerkbar rosenrot geworden ist; zur merkbaren Färbung von 100 ccm Flüssigkeit genügt 0,1 ccm $n/_{100}$-Permanganatlösung, der durch das Kochen verursachte Sauerstoffverlust beträgt 0,2 ccm, es werden also als Verbesserung im ganzen 0,3 ccm $n/_{100}$-Permanganatlösung in Abzug gebracht. Sollte das zu untersuchende Wasser in erheblicher Menge salpetrige Säure oder Ferrosalze enthalten, so ist die zu deren Oxydation erforderliche Menge Permanganatlösung auch in Abzug zu bringen, um so aus dem Gesamtreduktionsvermögen das durch organische Stoffe verursachte Reduktionsvermögen zu erhalten. Reduziert das zu untersuchende Wasser mehr als 5 ccm $n/_{100}$-Permanganatlösung, so ist es zum Endversuche mit ganz reinem oder mit destilliertem Wasser von bekanntem Reduktionsvermögen vorerst entsprechend zu verdünnen.

Versuche von L. W. Winkler zeigten, daß, wenn man das Oxydieren in alkalischer Lösung bei Zimmerwärmegrad vornimmt und die Einwirkungszeit des Oxydationsmittels auf 24 Stunden ausdehnt, das Ergebnis praktisch genommen dasselbe bleibt, als wenn

man das Verfahren von Schulze in seiner ursprünglichen Form anwendet. Das Arbeiten bei Zimmerwärmegrad ist besonders für solche Laboratorien geeignet, in denen Tag für Tag Wasseruntersuchungen vorgenommen werden, wogegen man bei gelegentlichen Untersuchungen die Kochmethode Schulzes beibehält. Da der Überschuß des Oxydationsmittels auf jodometrischem Wege schneller und genauer bestimmt werden kann, als mit Hilfe von Oxalsäurelösung, so benutzt man zweckmäßig beim Zurückmessen $n/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung (Zeitschr. f. anal. Chemie 53, 561; 1914).

Die Arbeit wird damit begonnen, daß man mit den vorliegenden Proben des Untersuchungswassers eine Voruntersuchung ausführt, indem man zu den in Probierröhren gegebenen Anteilen von je 10 ccm der Reihe nach etwa 2 ccm 10%ige Schwefelsäure und 0,2 ccm der $n/_{100}$ alkalischen Kaliumpermanganatlösung (s. S. 499) hinzufügt, die Flüssigkeiten bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt und die Färbung nach 5 Minuten langem Stehen beobachtet. Ist die Flüssigkeit rosenrot gefärbt, so kann das Wasser ohne weiteres untersucht werden; sollte aber die Flüssigkeit in einer oder in der anderen Probierröhre farblos geworden sein, so muß das betreffende Wasser vor der Bestimmung des Reduktionsvermögens mit reinstem destilliertem Wasser entsprechend verdünnt werden[1]. — Im Analysenbefunde ist anzugeben eine wievielmalige Verdünnung zur Verwendung kam, da die Ergebnisse bei verschiedener Verdünnung sich nicht ganz decken.

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens wird in folgender Weise ausgeführt: In gründlich gereinigte farblose Flaschen von etwa 200 ccm werden Anteile von 100 ccm des unverdünnten oder verdünnten Untersuchungswassers gegeben, je 10 ccm der alkalischen Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, und die Flaschen mit Bechergläschen bedeckt 24 Stunden lang bei Zimmerwärmegrad stehen gelassen. Gleichzeitig werden 100 ccm reinstes destilliertes Wasser mit Permanganatlösung angesetzt, um unter gleichen Umständen den Titer der Permanganatlösung zu bestimmen. Es ist auch angezeigt, nach etwa einer Stunde die Farbe der Flüssigkeiten zu prüfen; sollte der Inhalt einer Flasche rein grün geworden sein, so werden noch 10 ccm der $n/_{100}$ alkalischen Permanganatlösung hinzugefügt. Nach 24 Stunden werden dann die Flüssigkeiten einzeln mit je 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (10%) angesäuert und nach einigen Minuten 0,2 g reines Kaliumjodid hinzugefügt, endlich das ausgeschiedene Jod mit $n/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen. Es möge bemerkt werden, daß man, wie vorgeschrieben, die Flüssigkeit erst ansäuern muß und das Kaliumjodid nur nachträglich hinzufügen darf, da sonst anwesende Nitrite nicht oxydiert werden und bei der jodometrischen Messung äußerst unangenehme Störungen verursachen. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens ist dann richtig ausgeführt, wenn vom Oxydationsmittel nicht mehr als $^1/_3$ verbraucht wurde.

[1]) Das bei Zimmerwärmegrad auf jodometrischem Wege bestimmte Reduktionsvermögen guten destillierten Wassers beträgt höchstens 0,1°.

Als Einwirkungszeit des Oxydationsmittels brauchen in der Praxis die 24 Stunden nicht genau eingehalten werden. Man wird also während der Arbeitszeit des einen Tages die Proben ansetzen und am nächsten Tage zu annähernd derselben Zeit das Rücktitrieren und das Neuansetzen besorgen.

Enthält das Untersuchungswasser Ferro-Eisen, so wird dies durch die alkalische Permanganatlösung ebenfalls oxydiert. Andererseits scheiden aber Ferrisalze aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod aus, so daß das Endergebnis richtig sein sollte. Da aber bei stark verdünnten Ferrisalzlösungen die Jodausscheidung nur langsam erfolgt, beim Titrieren sich also das störende Nachbläuen der Flüssigkeit zeigt, so ist es besser, zum Ansäuern 10 ccm 25%ige Phosphorsäure zu nehmen, wodurch die durch Ferrisalze verursachte Jodausscheidung verhindert wird. Das gefundene Reduktionsvermögen kann der Eisenmenge entsprechend verkleinert werden. Man kann übrigens den durch gegenwärtiges Eisen verursachten Fehler einfach ganz umgehen, wenn man die zu untersuchende Wasserprobe von 100 ccm noch vor dem Hinzufügen der Permanganatlösung mit etwa 10 Tropfen reiner 10%iger Natronlauge alkalisch macht und die Flüssigkeit einige Minuten lang stehen läßt, damit sich das Eisen auf Kosten des gelösten Sauerstoffs oxydiere. Man fügt dann erst die vorgeschriebene Menge der $n/_{100}$ alkalischen Permanganatlösung hinzu, um nach 24 Stunden das Zurückmessen auszuführen. Man wird also die Flüssigkeit mit 10 ccm 25%iger Phosphorsäure ansäuern, wenigstens einige Minuten warten (ein längeres Warten ist nur vorteilhaft), 0,2 g Kaliumjodid hinzufügen, und das ausgeschiedene Jod mit $n/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung bestimmen.

Sind im Untersuchungswasser in merkbarer Menge Nitrite, Mangan oder Schwefelwasserstoff zugegen, so muß bei genauen Untersuchungen auch der durch diese Bestandteile verursachte Fehler in Betracht gezogen werden (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 561; 1914). Für gewöhnlich wird man aber diesen Fehler, seiner Geringfügigkeit halber, vernachlässigen.

Das eben angegebene Verfahren ist also dem Verfahren von Tidy ähnlich, so wie auch den übrigen englischen Methoden, mit dem Unterschiede, daß die Oxydation nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung vorgenommen wird und die Versuchsdauer auf 24 Stunden verlängert ist, wodurch dann das Ergebnis der Kochmethode Schulzes praktisch genommen gleichkommt. Da heute bei Wasseruntersuchungen die $n/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung ohnehin fortwährend im Gebrauch steht, so erspart man sich die Oxalsäurelösung, ferner entfällt das Beaufsichtigung erheischende Kochen.

Das beschriebene Verfahren gibt, wenn man bei der Ausführung die vorgeschriebenen Bedingungen sorgfältig innehält, unter sich vergleichbare Zahlen, wogegen veränderte Bedingungen zu abweichenden Werten führen. Doch muß man sich hüten, zu glauben, daß einer bestimmten Menge Kaliumpermanganat immer ein und derselbe Gehalt des Wassers an organischen Stoffen entspreche, denn gleiche

Gewichtsmengen der verschiedenen organischen Verbindungen reduzieren verschiedene Mengen Kaliumpermanganat.

Es ist üblich, die Verunreinigung der natürlichen Wasser mit organischen Stoffen durch die zu ihrer Oxydation erforderliche Menge von Kaliumpermanganat oder Sauerstoff, und zwar auf 1000 oder 100000 Teile Wasser bezogen, auszudrücken. Da sowohl die Härte als auch die Alkalinität in Graden angegeben werden, so wäre es, schon um das Rechnen zu vermeiden, zweckmäßig, auch das Reduktionsvermögen in Graden auszudrücken, das heißt, das Reduktionsvermögen des Wassers mit so viel Graden anzunehmen, als Kubikzentimeter $n/_{100}$-Permanganatlösung von 100 ccm Wasser reduziert werden.

e) Bestimmung der einzelnen Bestandteile.

1. Kieselsäure.

Kieselsäure kommt in natürlichen Wassern zumeist nur in geringer Menge (5—20 mg im Liter) vor. Hygienisch ist sie belanglos. Bei technischen Wasseruntersuchungen ist die Kieselsäure, wenn in größerer Menge vorhanden, insofern von Interesse, als sie zu den Kesselsteinbildnern zählt. Die Kieselsäure scheint in natürlichen Wassern als Metakieselsäure H_2SiO_3 vorhanden zu sein.

Zum Nachweis der Kieselsäure gibt man zu etwa 10 ccm Wasser eine kleine Messerspitze (0,1 g) pulverförmiges käufliches Ammoniummolybdat und 10 Tropfen 10%ige Salzsäure. Man schüttelt bis zum Lösen des Salzes und beobachtet die Farbe der Flüssigkeit. Je stärker die Flüssigkeit gelb gefärbt ist, um so mehr Kieselsäure ist vorhanden.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Kieselsäure werden 500—1000 ccm Wasser mit Salzsäure versetzt zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird einige Male mit verdünnter Salzsäure benetzt und ebenso oft wieder vollständig getrocknet, endlich nach Zusatz von Salzsäure in heißem Wasser gelöst. Die in der Flüssigkeit schwimmenden Kieselsäureflocken werden auf einem kleinen Filter gesammelt und mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser ausgewaschen. Die Kieselsäure kommt endlich nach dem Glühen als Siliciumdioxyd zur Wägung. Das Filtrat kann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalkes und der Magnesia dienen.

Enthält das zu untersuchende Wasser viel Calciumsulfat, so kann sich der abgeschiedenen Kieselsäure Gips beimengen. Am besten ist es in diesem Falle, die unreine Kieselsäure mit dem zehnfachen Gewichte Kalium-Natriumcarbonat aufzuschließen und sie dann nochmals abzuscheiden.

Die maßanalytische Bestimmung der Kieselsäure durch Farbenvergleich kann am einfachsten in folgender Form ausgeführt werden (L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chemie 27, I, 511; 1914):

Man gibt in ein Becherglas 100 ccm, in ein anderes gleich großes 105 ccm klares, also nötigenfalls filtriertes Untersuchungswasser. Zu der Wasserprobe von 100 ccm werden 1 g pulverförmiges käufliches Am-

moniummolybdat und 5 ccm 10%ige Salzsäure hinzugefügt, dann die Flüssigkeit umgeschwenkt, bis vollständiges Lösen des Molybdates erfolgt ist. In die Wasserprobe von 105 ccm wird nun so viel Kaliumchromatlösung (in 100 ccm 0,530 g K_2CrO_4) geträufelt, bis die Farbe der Flüssigkeiten dieselbe ist. Die hierzu verbrauchten Kubikzentimeter der Chromatlösung, zehnfach genommen, zeigen die in 1000 ccm Wasser enthaltene Menge SiO_2 in Milligrammen an. Wünscht man im Analysenbefund die Kieselsäure als H_2SiO_3 anzuführen, so multipliziert man das Ergebnis mit 1,30.

Bei der Bestimmung der Kieselsäure durch Farbenvergleich benutzt man recht schlanke Bechergläser. Als passende Form wähle man Bechergläser von 200 ccm, mit einer Höhe von 12 und lichten Weite von etwa 4 cm.

Es möge auch bezüglich der Ausführung der Kieselsäurebestimmung und anderer ähnlichen in diesem Abschnitte beschriebenen maßanalytischen Bestimmungsverfahren durch Farbenvergleich im allgemeinen noch folgendes bemerkt werden: Hat man mehrere Bestimmungen auszuführen, so stellt man die Bechergläser, nachdem man die Reaktion hervorgerufen, nach Stärke der Färbung ihres Inhaltes der Reihe nach auf. Man beginnt mit der am schwächsten gefärbten Probe, schüttet aber nach Beendigung der Bestimmung die Vergleichsflüssigkeit nicht weg, füllt auch die Bürette nach der Ablesung nicht auf, sondern tröpfelt zur Vergleichsflüssigkeit weiterhin von der Meßflüssigkeit, bis die Stärke der Färbung des Inhaltes des zweiten Becherglases der Reihe erreicht ist usw. Auf diese Weise gewinnt man an Genauigkeit und erspart an Arbeit, besonders aber an Meßflüssigkeit, da bei dieser Arbeitsweise von der Meßflüssigkeit, wenn auch noch so viele Bestimmungen auszuführen sind, im ganzen nur soviel verbraucht wird, wie eine einzige, nämlich die gehaltsreichste Wasserprobe allein erfordert. Vgl. die Abhandlung von O. Mayer (Chem. Ztg. 36, 552; 1912).

L. W. Winkler möchte auf Grundlage seiner Erfahrungen betonen, daß die gewichtsanalytische Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wässern keineswegs so genau ist, als sie für gewöhnlich hingestellt wird. Es ist schwierig, die Kieselsäure völlig abzuscheiden, auch ist sie selten ganz rein. Man darf bei genauen Untersuchungen zum Eindampfen des mit Salzsäure versetzten Wassers keine Glas-, sondern nur Platinschalen verwenden, auch auf die Gefahr hin, daß bei nitrathaltigen Wässern die Platinschale angegriffen wird. Auch ist besonders darauf zu achten, daß zur Gewichtsanalyse nur krystallklares Wasser zur Verwendung komme, da sonst die in Schwebe befindlichen Mineraltrümmer das Ergebnis ungehörig vergrößern. Es ergab sich, daß bei Wasseranalysen das auf den ersten Blick nur wenig Zutrauen verdienende, anspruchslose Bestimmungsverfahren durch Farbenvergleich, der gewichtsanalytischen Bestimmung der Kieselsäure an Genauigkeit gleichkommt, ja sogar die Gewichtsanalyse an Genauigkeit übertrifft, wenn der Farbenvergleich mit gehöriger Sorgfalt vorgenommen wird, und man den Mittelwert einer Bestimmungsreihe nimmt.

2. Schwefelsäure.

[Sulfat-Ion.]

Zum Nachweis und gleichzeitig zur annähernden Bestimmung der Schwefelsäure eignet sich folgende Probe (L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, I, 311; 1920):

Es werden 5 ccm klares Untersuchungswasser mit 2,5 ccm 10%iger Salzsäure angesäuert, dann zur Flüssigkeit in einem Guß 2,5 ccm „10%ige" Bariumchloridlösung (10,0 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ zu 100 ccm gelöst) hinzugemengt. Man beobachtet mit einer „Wettrennuhr", nach welcher Zeit die in einer Probierröhre enthaltene Flüssigkeit sich eben trübt; zum Vergleich benutzt man eine andere Probierröhre, in der 10 ccm, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertes Untersuchungswasser sich befinden. Um den Eintritt der Trübung scharf zu beobachten, hält man die Probierröhren über eine schwarze Unterlage und sieht von oben durch die Flüssigkeitssäulen. — Folgende Tabelle enthält die entsprechenden Zahlen:

Die Flüssigkeit trübt sich in	1000 ccm enth. SO_3	1000 ccm enth. SO_4
5″	100 mg	120 mg
7″	80 „	100 „
10″	70 „	80 „
15″	60 „	70 „
20″	50 „	60 „
30″	40 „	50 „
45″	30 „	40 „
1′	25 „	30 „
1¼′	20 „	25 „
2′	15 „	18 „
5′	10 „	12 „

Zum Abmessen des Wassers benutzt man eine Pipette, zum Abmessen der Salzsäure eine Hahnbürette. Das rohe Abmessen der Bariumchloridlösung wird mit einem Arzneifläschchen von 5 ccm vorgenommen, das man nach Augenmaß zur Hälfte füllt.

Sollte das Untersuchungswasser nicht ganz klar sein, so wird es vorher filtriert. Erhält man kein völlig klares Filtrat, so werden 100 ccm Wasser mit 1—2 Tropfen 10%iger Aluminiumchloridlösung versetzt und das Filtrieren in ½ Stunde vorgenommen.

Noch zweckmäßiger ist es, wenn man den Eintritt der Trübung mit künstlich dargestellten Wasserproben, deren Schwefelsäuregehalt man kennt, selbst beobachtet, die Werte in ein Koordinatensystem einträgt und durch die entsprechenden Punkte eine Kurve zieht. Bei den Untersuchungen wird dann anstatt der oben angegebenen Zahlen, diese, der eigenen Beobachtungsart angepaßte Kurve benutzt. Führt man die Bestimmungen 2—3 mal aus und nimmt den Mittelwert, so ist das Ergebnis bei Schwefelsäuremengen, die, auf 1000 ccm Wasser bezogen, zwischen 50 und 10 mg liegen, auf etwa 5 mg, bei Schwefelsäuremengen zwischen 100 und 50 mg auf etwa 10 mg richtig.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure werden 250 ccm Untersuchungswasser in einem 400—500 ccm fassenden

Becherglase mit 2—3 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) versetzt, dann wird Normalsalzsäure hinzugeträufelt, bis die Lösung eben rötlich geworden ist. Die Flüssigkeit wird mit 2,5 ccm n-Salzsäure angesäuert, 1,0 g Ammoniumchlorid hinzugefügt und ein kleines Stückchen Cadmiumblech in das Becherglas gegeben. Man erhitzt auf einer Kochplatte bis zum Aufkochen und fügt — ohne daß die Flüssigkeit aus dem Kochen kommt — 10 ccm „10%ige“ Bariumchloridlösung (vgl. S. 504) tropfenweise hinzu. Man hält darauf die Flüssigkeit noch einige Minuten lang in ruhigem Sieden. Das Sammeln des Niederschlages auf einem Wattebausch erfolgt nach 24 Stunden; zum Auswaschen des Niederschlages wird 25 ccm kaltes und ebensoviel heißes Wasser genommen. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 130° gewogen. Bezüglich der Einzelheiten dieser neueren Ausführungsform der Schwefelsäurebestimmung vgl. L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chemie **30**, I, 251; 1917.

Zieht man es vor, die ältere Ausführungsform der Schwefelsäurebestimmung zu benutzen, so sammelt man den Niederschlag in einem mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel und bestimmt das Gewicht des geglühten Niederschlages.

Um die so erhaltenen Werte zu verbessern, werden die folgenden Zahlen benutzt, die zu der gewogenen Niederschlagsmenge hinzugezählt werden (Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, I, 311; 1920):

Verbesserungswerte für den getrockneten Niederschlag.

Gewicht des Niederschlags	Kalkhärte und Verbesserungswerte						
	0°	1°	5°	10°	30°	50°	100°
g	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
0,30	1,9	3,5	6,7	7,8	10,6	12,2	15,0
0,25	1,3	2,3	4,2	5,0	7,3	8,4	10,9
0,20	0,8	1,5	2,5	2,8	4,6	5,4	7,5
0,15	0,5	0,8	1,2	1,4	2,4	3,1	4,8
0,10	0,2	0,3	0,5	0,6	1,0	1,3	2,3
0,05	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Verbesserungswerte für den geglühten Niederschlag.

Gewicht des Niederschlags	Kalkhärte und Verbesserungswerte						
	0°	1°	5°	10°	30°	50°	100°
g	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
0,30	3,6	5,4	8,5	10,0	13,2	14,7	18,0
0,25	2,7	4,1	6,0	7,0	9,4	10,7	13,5
0,20	1,8	3,6	3,7	4,4	6,0	7,3	9,5
0,15	1,3	1,6	1,8	2,3	3,3	4,1	5,8
0,10	0,7	0,8	0,9	1,2	1,6	1,8	3,0
0,05	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Das soeben beschriebene Verfahren eignet sich nur in dem Falle, wenn das Untersuchungswasser reichlich Sulfate enthält. Für gewöhnlich muß eine Anreicherung der Schwefelsäure durch Eindampfen erfolgen. Verfährt man aber in der in den Fachwerken angegebenen Weise, so ist das Ergebnis nur ein annäherndes. Eine genaue Bestimmung kann dadurch erfolgen, daß man das störende Calcium zuvor entfernt.

Zur Entfernung des Calciums (und Magnesiums) wird das Untersuchungswasser im Überschuß mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat versetzt, und in der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure bestimmt; folgende Zahlen zeigen, welche Mengen der Enthärtungsmittel man auf 1000 ccm Wasser nimmt:

	NaOH	Na_2CO_3
weiches Wasser	0,50 g	1,0 g
hartes Wasser	0,75 g	1,5 g
sehr hartes Wasser . .	1,00 g	2,0 g

Man arbeitet gewöhnlich mit 2000 ccm Wasser, in welchem man die angegebenen Mengen allerreinstes Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat löst. Am anderen Tage wird das krystallklar gewordene Wasser vom Niederschlag mit einem Heberrohre abgezogen[1]) und davon 1000 ccm nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einer Glasschale auf dem Dampfbade eingetrocknet. Den Rückstand löst man in etwa 25 ccm heißem Wasser, seiht zur Entfernung der Kieselsäure durch einen kleinen Wattebausch und wäscht mit etwa 50 ccm heißem destilliertem Wasser nach. Die erkaltete Flüssigkeit wird auf 100 ccm ergänzt und im übrigen so verfahren, wie dies in der Zeitschr. f. angew. Chem. 33, I, 162; 1920 beschrieben ist; das Ergebnis ist vollkommen genau, wenn man die angegebenen Verbesserungswerte anwendet.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure empfiehlt sich folgendes jodometrisches Verfahren. Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, daß man das gelöste Sulfat mit einem Überschuß von in Salzsäure gelöstem Bariumchromat zersetzt, hierauf die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt und endlich im Filtrate die mit der ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure jodometrisch bestimmt[2]).

Von dem zu untersuchenden Wasser gießt man 100 ccm in eine Kochflasche, säuert es mit 10 Tropfen rauchender Salzsäure an und streut 0,1—0,2 g reines Bariumchromat in die Flüssigkeit[3]). Die

---

[1]) Eine Probe des enthärteten Wassers darf sich, mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, auch nach längerem Stehen, nicht trüben.

[2]) L. W. Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 467; 1901. Bruhns, Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 573; 1906. Komarowsky, Chem. Ztg. 31, 498; 1907.

[3]) Behufs Darstellung des Bariumchromates versetzt man heiße, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerte Bariumchloridlösung in geringem Überschuß mit Kaliumchromatlösung. Man löst z. B. 25 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 500 ccm heißem Wasser, fügt 5 Tropfen verdünnte Essigsäure hinzu und fügt zur Flüssigkeit eine Lösung von 20 g K_2CrO_4 in 500 ccm heißem Wasser. Der Niederschlag wird erst durch Dekantation, dann am Filter gut gewaschen, endlich getrocknet und zu Pulver zerrieben. Man kann den Niederschlag auch unter Wasser aufbewahren; von der aufgeschüttelten trüben Flüssigkeit sind 10—20 Tropfen zu verwenden.

Flüssigkeit wird nun auf freier Flamme etwa 10 Minuten lang in Kochen gehalten, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, ferner das anfänglich feinverteilte Bariumsulfat grobkörnig werde. Zur vollständig erkalteten Flüssigkeit wird ein Tropfen (nicht mehr!) Aluminiumchloridlösung (10%), sodann so viel Ammoniak geträufelt, bis die orangerote Farbe ins Gelbe umschlägt, und ein herausgenommener Tropfen auf rotem Lackmuspapier eine schwach blaue Färbung verursacht. Die Flüssigkeit wird hierauf in einen Meßkolben von 100 ccm geschüttet und mit dem Spülwasser der Kochflasche auf 100 ccm ergänzt. Aus der zusammengemischten Flüssigkeit scheidet sich der aus Bariumsulfat und überschüssigem Bariumchromat bestehende Niederschlag äußerst rasch ab, da das aus dem Aluminiumchlorid sich bildende Aluminiumhydroxyd als Klärmittel dient, so daß schon nach 1—2 Minuten die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist. Nunmehr wird die Flüssigkeit durch ein kleines trockenes Filter filtriert; der anfänglich filtrierte, durch das Papier allenfalls veränderte Teil der Flüssigkeit wird weggeschüttet, darauf 50 ccm des Filtrates zur jodometrischen Messung benutzt.

Um die jodometrische Bestimmung auszuführen, werden die 50 ccm der chromathaltigen Flüssigkeit in einen Kolben von etwa 200 ccm gegeben, hierauf mit etwa 50 ccm 10%iger Salzsäure angesäuert, endlich 2—3 g Kaliumbicarbonat in Krystallen hinzugefügt. Durch die sich kräftig entwickelnde Kohlensäure wird sowohl die gelöste als auch die in dem Kolben befindliche Luft verdrängt. Um bei der heftigen Gasentwicklung durch Verspritzen keinen Verlust zu erleiden, stellt man den Kolben während der Gasentwicklung schief. Nachdem sich die Gasentwicklung gemäßigt hat, löst man in der Flüssigkeit etwa 0,2 g Kaliumjodid und titriert nach Verlauf von 10—15 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung. Ein Indicator wird nicht verwendet, sondern man fügt die Meßflüssigkeit so lange hinzu, bis die Farbe der anfänglich gelblichbraunen, dann grünlichen Flüssigkeit ins Blaßblaue umschlägt. Die Endreaktion kann nach einiger Übung bis auf 1—2 Tropfen getroffen werden. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung multipliziert mit 5,338 gibt die in 1000 ccm Wasser enthaltenen Milligramme SO_3 an; wünscht man das Ergebnis in SO''_4 auszudrücken, so multipliziert man mit 6,405.

Das angegebene Verfahren gibt bei reinen, nicht zu viel und nicht zu wenig Schwefelsäure enthaltenden Wassern recht gute Ergebnisse.

Ist das Wasser reichlich mit organischen Stoffen verunreinigt, so wird durch diese beim Kochen ein merklicher Teil der Chromsäure reduziert, wodurch natürlich eine zu geringe Schwefelsäuremenge gefunden wird. Um diesen Fehler zu umgehen, werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 10 ccm frischen Chlorwassers und 10 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt einige Minuten im Sieden erhalten, um den Überschuß des Chlors zu vertreiben. Zur Flüssigkeit wird dann das Bariumchromat hinzugefügt und die Schwefelsäurebestimmung in angegebener Weise ausgeführt.

Ist das zu untersuchende Wasser sehr reich an Sulfaten (100 mg oder mehr im Liter), so ist die Endreaktion weniger scharf. In diesem Falle muß das Wasser entsprechend verdünnt werden. Ist im Gegenteil der Schwefelsäuregehalt nur sehr gering (weniger als 10 mg im Liter), so werden einige Hundert Kubikzentimeter Wasser auf 100 ccm eingedampft.

Eine acidimetrische Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwasser wurde von Raschig empfohlen. Die Schwefelsäure wird als schwefelsaures Benzidin gefällt und im Niederschlage die Menge der Schwefelsäure durch Titrieren mit $n/_{10}$-Lauge bestimmt. Ausführliches siehe Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 334; 1905; vgl. S. 711. Dieses Verfahren der Schwefelsäurebestimmung bezeichnet L. Grünhut (S. 488) als das beste.

3. Chloride.

[Chlor-Ion.]

Um Chloride nachzuweisen, versetzt man etwa 10 ccm des zu untersuchenden Wassers mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung. Aus der Stärke der Reaktion läßt sich die Menge des Chlor-Ions schätzen; enthält das Wasser im Liter 100 mg Cl′, so entsteht eine milchige Flüssigkeit, aus welcher sich beim Schütteln das Silberchlorid in Flocken abscheidet. Bei 10 mg Cl′ erhält man eine stark opalisierende Flüssigkeit. Bei 1 mg Cl′ opalisiert die Flüssigkeit eben nur bemerkbar.

Um das Chlor gewichtsanalytisch zu bestimmen, dampft man eine größere Menge Wasser (500—2000 ccm) auf 50 ccm ein, filtriert, wäscht mit 50 ccm heißem destilliertem Wasser nach und fällt aus dem mit Salpetersäure angesäuertem Filtrate das Chlor-Ion mit Silbernitrat. Man achte, daß beim Eindampfen usw. aus der Laboratoriumsluft keine Salzsäuredämpfe in das Wasser gelangen. Das Silberchlorid sammelt man auf einem Wattebausch und trocknet bei 130° (vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, I, 101; 1918).

Bei Trinkwasseruntersuchungen wird die Gewichtsanalyse ihrer Umständlichkeit halber nur selten benutzt; für gewöhnlich erfolgt die Bestimmung des Chlor-Ions auf maßanalytischem Wege.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Chlor-Ions in natürlichen Wassern eignet sich besonders das allgemein bekannte Mohrsche Verfahren. Mohrs Verfahren führt jedoch in der Form, wie es für gewöhnlich zur Ausführung gelangt, nur dann zu einem befriedigenden Ergebnis, wenn der Chlor-Iongehalt im Liter wenigstens 25 mg beträgt[1]). Ist der Chlor-Iongehalt gering, und wird das Wasser vorher nicht durch Eindampfen eingeengt, so findet man bedeutend mehr Chlor-Ion, als in Wirklichkeit vorhanden ist, da eine gewisse Menge Silbernitratlösung erforderlich ist, um so viel Silberchromat zu bilden, daß der Niederschlag

[1]) Tiemann-Gärtner: Untersuchung und Beurteilung der Wasser. 4. Aufl. Braunschweig **1895**, 152.

sich rötlich färbt[1]). Tillmans und Heublein (Chem. Ztg. 37, 901; 1913) haben die wichtige Beobachtung gemacht, daß, wenn die Kaliumchromatlösung in etwas reichlicherer Menge benutzt wird — auf 100 ccm Wasser 1 ccm 10%ige Lösung — man auch bei geringen Chlor-Ionmengen zu befriedigenden Zahlen gelangt. So haben genannte Forscher bis zu etwa 7,5 mg Chlor-Ion im Liter recht gute Ergebnisse erhalten. Aber auch bei Anwendung dieser verhältnismäßig großen Indicatormenge findet man immerhin noch um ein geringes mehr Chlor-Ion, als wirklich vorhanden. Ist Genauigkeit erwünscht, so wird die Bestimmung auf die Art ausgeführt, daß man die zur Erreichung der Endreaktion verbrauchte Menge Silbernitratlösung in Rechnung zieht (L. W. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 596; 1901 und 53, 359; 1914).

Verwendet man eine Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm mit 1 mg Chlor-Ion äquivalent ist, als Indicator aber 1 ccm 10%ige Kaliumchromatlösung, und führt die Bestimmung mit 100 ccm Wasser aus, so sind die Verbesserungswerte folgende:

Verbr. Lösung ccm	Verbesserung ccm	Verbr. Lösung ccm	Verbesserung ccm
0,2	— 0,13	1,0	— 0,16
0,3	— 0,13	2,0	— 0,17
0,4	— 0,14	3,0	— 0,18
0,5	— 0,15	4,0	— 0,18
0,6	— 0,15	5,0	— 0,19
0,7	— 0,15	10,0	— 0,20
0,8	— 0,16	15,0	— 0,21
0,9	— 0,16	20,0	— 0,22

Zur Darstellung der Meßflüssigkeit werden von reinem krystallisiertem, zu feinem Pulver zerriebenem und bei 100° getrocknetem (nicht geschmolzenem) Silbernitrat 4,791 g in destilliertem Wasser auf 1000 ccm gelöst[2]). Die Indicatorlösung wird durch Lösen von 10 g reinem Kaliumchromat auf 100 ccm erhalten. Die Bestimmung selbst kommt in folgender Form zur Ausführung:

Es werden zweimal 100 ccm klares, also nötigenfalls filtriertes Untersuchungswasser abgemessen und beide Proben mit je 1 ccm „10%iger" Kaliumchromatlösung versetzt. In die eine Wasserprobe wird so viel Silbernitratlösung (1 ccm = 1 mg Cl) geträufelt, bis die Flüssigkeit rötlich geworden ist; diese Färbung wird dann durch 1 Tropfen verdünnter Natriumchloridlösung zum Verschwinden gebracht.

[1]) Es möge bemerkt werden, daß man dadurch nichts gewinnt, wenn man durch Hinzufügen von Chloridlösung den Chlor-Iongehalt künstlich vergrößert und dann von der gefundenen Chlor-Ionmenge die hinzugefügte in Abzug bringt; es wird im Gegenteil hierdurch die Bestimmung noch ungenauer.

[2]) Die aus geschmolzenem Silbernitrat bereitete Lösung ist für gewöhnlich etwas zu stark, da auch bei der größten Vorsicht beim Schmelzen leicht etwas Silbernitrit gebildet wird. Sollte das Silbernitrat fremde Salze enthalten, so hilft das Schmelzen nicht, die Feuchtigkeit und die freie Salpetersäure werden dagegen auch beim Trocknen bei 100° verjagt.

Diese grünlichgelbe Flüssigkeit dient zum Farbenvergleiche. Die genaue Bestimmung wird mit der anderen Wasserprobe vorgenommen. Zu diesem Behufe läßt man nun zur zweiten Wasserprobe so viel von der Silbernitratlösung unter Umschwenken tropfenweise hinzufließen, bis beim Vergleiche mit der ersten Flüssigkeit eine eben bemerkbare rötliche Färbung entsteht, welche auch nach 5 Minuten nicht mehr verblaßt. Die Bestimmungen sind bei künstlicher Beleuchtung am genauesten. Zweckdienlich führt man die Bestimmungen in Phillips-Bechern aus.

Die verbrauchte Menge der Silbernitratlösung, um die in der Tabelle angegebenen Zahl verbessert und mit 10 multipliziert, ergibt die in 1000 ccm Wasser enthaltene Chlor-Ionmenge in Milligrammen.

Es sei hier auch besonders auf die neueren einschlägigen Untersuchungen von O. Mayer (Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 147; 1915) hingewiesen.

Bei Anwesenheit großer Mengen organischer Stoffe, was zwar bei Trinkwassern selten ist, bei Brauchwassern aber wohl vorkommen kann, ist eine unmittelbare Titrierung mit Silbernitrat nicht ausführbar, da wegen eintretender Mißfärbung der Endpunkt nicht gut zu erkennen ist. In solchen Fällen sind die organischen Stoffe vor dem Titrieren zu zerstören. Man erwärmt 200 ccm Wasser auf etwa 100°, fügt einige Kubikzentimeter $n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung zu und kocht nun ungefähr 5 Minuten. Um den Überschuß des Kaliumpermanganats zu entfernen, versetzt man die heiße Flüssigkeit mit einigen Tropfen Weingeist, läßt eine Viertelstunde stehen, filtriert die abgeschiedenen Manganverbindungen ab und titriert das vollkommen erkaltete, auf 200 ccm ergänzte und in zwei gleiche Teile geteilte, farblose Filtrat, das von neutraler Reaktion sein muß, in der oben angegebenen Weise. — Dasselbe Verfahren ist auch dann anzuwenden, wenn das Wasser Schwefelwasserstoff enthält.

Man kann bei Anwesenheit einer großen Menge organischer Stoffe das Chlor im Abdampfrückstand bestimmen, nachdem man diesen behufs Zerstörung der organischen Stoffe vorsichtig geglüht hat. Man löst dann den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure in möglichst wenig kaltem destillierten Wasser, filtriert die Flüssigkeit, löst darin einige Kryställchen Kaliumbicarbonat (ein Überschuß ist belanglos) und titriert endlich das Chlor-Ion in der von Mohr ursprünglich angegebenen Weise.

4. Jodide.

[Jod-Ion.]

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß das Jod von wichtiger physiologischer Bedeutung ist, da es an Eiweißkörper gebunden im Sekrete der Schilddrüse vorkommt. Da auch das Trinkwasser eine Quelle des Jodbedürfnisses des Organismus ist, so kann bei hygienischen Wasseruntersuchungen der allfällige Jodgehalt von Interesse sein.

Um Jodide in Wasser nachzuweisen, dampft man 1000 ccm Wasser mit 0,5 g reinstem Natriumhydroxyd zur Trockne. Der Rückstand

wird mit heißem destilliertem Wasser ausgelaugt und die durch einen Wattebausch geseihte Lösung in einer kleinen Platinschale eingedampft. Den Rückstand trocknet man im Luftbade bei etwa 180°, erhitzt dann die Schale behutsam über freier Flamme, bis die organischen Stoffe verkohlt sind. Das reichlich Natriumcarbonat enthaltende Salzgemenge wird in etwa 5 ccm destilliertem Wasser gelöst, die Lösung durch einen sehr kleinen Wattebausch in ein Kochfläschchen geseiht, dann tropfenweise mit 10%iger Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Die etwa 10 ccm betragende Flüssigkeit wird in einem Schüttelgläschen mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 Tropfen Natriumnitritlösung (1%) zusammengeschüttelt. Enthalten 1000 ccm Wasser 0,01 mg Jod, so wird der Schwefelkohlenstoff bereits rosenrot gefärbt.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Jod-Ion kann das Verfahren von L. W. Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 85; 1900 und Zeitschr. f. angew. Chemie **28**, I, 496; 1915) benutzt werden:

Zu mehreren Liter Untersuchungswasser wird reinstes Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat gegeben (S. 506), dann die vom abgeschiedenen Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd getrennte Flüssigkeit möglichstein getrocknet. Der Rückstand wird im Luftbade erst bei 100°, dann bei 160—180° einige Stunden lang getrocknet, endlich vorsichtig geglüht. Man löst den Rückstand in etwa 25 ccm destilliertem Wasser, seiht die Lösung durch einen kleinen Wattebausch und wäscht mit heißem destilliertem Wasser nach, bis das Filtrat etwa 50 ccm beträgt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit 1—2 Tropfen Methylorange-Lösung versetzt und bis zur neutralen Reaktion verdünnte Schwefelsäure hineingeträufelt. Die auf annähernd 100 ccm verdünnte Flüssigkeit wird mit 10 ccm $n/_{10}$-Salzsäure angesäuert. Um nun die in der Lösung enthaltene Jodwasserstoffsäure in Jodsäure umzuwandeln, fügt man 1—2 ccm frisches Chlorwasser hinzu. Hierbei wird gleichzeitig das Methylorange vollständig zerstört, ferner gegenwärtige salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert. Man streut dann eine kleine Messerspitze grobes Bimssteinpulver in die Flüssigkeit, erhitzt über freier Flamme und hält sie 10 Minuten lang in kräftigem Sieden, um den Überschuß des freien Chlors zu vertreiben; waren im Wasser auch Bromide enthalten, so verflüchtigt sich gleichzeitig das durch das Chlorwasser in Freiheit gesetzte Brom. Zur noch heißen Flüssigkeit wird nun 1 Tropfen verdünnte Methylorange-Lösung (1 : 2000) hinzugegeben, um sich zu überzeugen, daß freies Chlor oder Brom sicher nicht zugegen sind; sollte das Methylorange zerstört werden, so wird noch 5 Minuten gekocht und zum zweitenmal geprüft. Endlich wird zu der auf Zimmerwärmegrad abgekühlten blaßrosenroten Flüssigkeit erst 5 ccm Phosphorsäure, dann 0,2 g reinstes Kaliumjodid hinzugefügt, und nach 10 Minuten langem Stehen im Dunkeln, das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$ oder $^1/_{200}$ Natriumthiosulfatlösung gemessen (Indicator: Stärkelösung). Es ergibt sich ohne weiteres, daß der sechste Teil des gemessenen Jodes ursprünglich als Jod-Ion im Wasser enthalten war. — Das Verfahren ist genau; 0,1 mg Jod-Ion kann noch mit zufriedenstellender Genauigkeit gemessen werden.

Ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen Jod wurde von Bugarszky und v. Horváth (Zeitschr. f. anorg. Chemie 63, 184; 1909) beschrieben; bei diesem Verfahren wird Brom als Oxydationsmittel benutzt.

5. Salpetersäure.

[Nitrat-Ion.]

Von den Salpetersäurereaktionen eignen sich zum Nachweis der Salpetersäure in natürlichen Wassern besonders folgende:

a) Nachweis durch Umwandeln in salpetrige Säure. v. Liebermann und Acél (Hygienische Rundschau 25, 805; 1915) empfehlen bei Abwesenheit von salpetriger Säure eine Wasserprobe von 10 ccm in einer Probierröhre mit 0,5 ccm Sulfanilsäure-Naphthylamin-Reagens (S. 522) und mit etwa 2,5 g *Zincum raspatum* zu versetzen. In Gegenwart von Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit allmählich rot. — Enthält das Wasser schon ursprünglich salpetrige Säure, so wird diese vorher, nach dem Vorschlage von K. B. Lehmann, mit Harnstoff zerstört, in dem man eine Wasserprobe von 20 ccm mit 0,5 Harnstoff und 1 ccm starker Essigsäure 5 Minuten lang im Sieden hält. Von der erkalteten, auf 20 ccm ergänzten Flüssigkeit werden dann 10 ccm zum Salpetersäurenachweis benutzt.

Diese Probe hat den besonderen Vorteil, daß die Gegenwart von Eisen keine Störung verursacht, während bei den Proben *b* und *c* (s. w. u.) Eisen, wenn es etwas reichlicher vorhanden ist, zuvor entfernt werden muß.

Nach v. Liebermann und Acél eignet sich die Probe auch dazu, um durch Farbenvergleich mit Fuchsinlösungen von bekanntem Gehalte die Menge der Salpetersäure annähernd zu bestimmen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die erwähnte Abhandlung „Neue Methode zur annähernden Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwasser, auch bei Anwesenheit von Nitriten" verwiesen.

b) Nachweis mit Diphenylamin-Schwefelsäure. Tillmans und Sutthoff (Zeitschr. f. angew. Chemie 28, I, 471; 1915) empfehlen folgende Probe: „4 ccm Diphenylaminreagens werden in einem Schüttelgläschen mit 1 Tropfen Salzsäure und 1 ccm des zu untersuchenden Wassers versetzt. Die Mengen sind möglichst genau innezuhalten. Darauf wird kräftig durchgeschüttelt. Eine sofort oder allmählich auftretende Blaufärbung beweist das Vorhandensein von Salpetersäure. Noch Salpetersäuremengen, die weit unter 1 mg im Liter liegen, lassen sich mit Hilfe dieser Reaktion erkennen."

„Das Diphenylaminreagens wird bereitet, indem man 0,085 g Diphenylamin in einen 500-ccm Meßkolben bringt, 190 ccm verdünnte Schwefelsäure (1: 3) aufgibt und dann konzentrierte Schwefelsäure zugibt und umschüttelt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, daß das Diphenylamin schmilzt und sich löst. Man füllt mit konzentrierter Schwefelsäure weiter auf, fast bis zur Marke, dann wird abgekühlt und nach dem Abkühlen ganz mit konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt und durchgemischt."

Die beschriebene Probe läßt sich nach Tillmans und Sutthoff (Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 473; 1911) auch zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure durch Farbenvergleich benutzen.

c) Nachweis mit Brucin-Schwefelsäure. L. W. Winkler empfiehlt folgende Probe:

Man mischt nach Augenmaß zu 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise 1 ccm (20 Tropfen) Wasser und löst in der vorerst vollständig abgekühlten Flüssigkeit einige Milligramme Brucin. Aus der Stärke der Färbung kann man beurteilen, ob das Wasser viel, wenig oder nur Spuren von Salpetersäure enthält; ist der Salpetersäuregehalt im Liter

100 mg N_2O_5: kirschrote Färbung, die bald in Orange und nach längerem Stehen in Schwefelgelb übergeht;

10 mg N_2O_5: die Flüssigkeit färbt sich rosenrot, nach längerem Stehen blaßgelb;

1 mg N_2O_5: blaßrosenrote Färbung, später fast farblos.

Löst man das Brucin in der noch heißen Flüssigkeit, so geht die Färbung fast sofort in Gelb über.

Ist das Wasser getrübt, so wird es vorher durch Watte geseiht.

Es ist von besonderer Wichtigkeit, daß die zur Reaktion verwendete Schwefelsäure rein sei, namentlich keine oder höchstens nur Spuren von Salpetersäure enthalte (vgl. hierzu Pharm. Zentralhalle 62, 126; 1921). Deshalb ist es unbedingt angezeigt, eine Gegenprobe mit destilliertem Wasser, Schwefelsäure und Brucin auszuführen. Nur in dem Falle, wenn die Flüssigkeit ganz farblos bleibt, oder auch dann, wenn sie eine schwächere Färbung annimmt als die Probe mit natürlichem Wasser, ist die Gegenwart von Salpetersäure erwiesen. Das Brucin sei schneeweiß; ein gelbliches Präparat, welches sich in Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe löst, ist zu verwerfen.

Ähnliche Reaktionen wie Salpetersäure geben auch andere oxydierende Stoffe mit Brucin-Schwefelsäure, so z. B. Chlorate, Persulfate, freies Chlor usw. Da jedoch diese Stoffe in natürlichen Wassern nicht vorkommen, ist diese Sache von keinem Belang. Von besonderem Interesse ist zu wissen, daß durch salpetrige Säure, wenn man die Wasserprobe mit einigen Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure gemengt hat, so daß die salpetrige Säure in Nitrosylschwefelsäure übergeführt wurde, und man das Brucin erst in der vollständig erkalteten Flüssigkeit löst, keine Reaktion eintritt (Lunge; vgl. S. 855). Es muß noch erwähnt werden, daß, wenn man 1 Raumteil des zu untersuchenden Wassers mit nur 0,3 Raumteile Schwefelsäure mengt und in der vollständig erkalteten, nicht zu viel Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit etwas Brucin löst, nur die salpetrige Säure reagiert (L. W. Winkler). Mengt man endlich zu dem zu untersuchenden Wasser 2 Raumteile konzentrierter Schwefelsäure und löst in der noch heißen Flüssigkeit etwas Brucin, so reagieren beide Säuren, und zwar fast sogleich, mit gelber Farbe (vgl. S. 519).

Ferrosalze wirken sowohl bei der Diphenylamin- als bei der Brucinreaktion der Salpetersäure störend. Versetzt man z. B. die

durch Salpetersäure rosenrot gefärbte Brucin-Schwefelsäure mit einem Tropfen Ferrosulfatlösung, so wird die Flüssigkeit sofort farblos; hat jedoch die Flüssigkeit schon die gelbe Farbe angenommen, so übt Ferrosulfat keine wesentliche Wirkung mehr aus. Eben deshalb muß das Ferro-Eisen, wenn solches zugegen ist, entfernt werden. Zur Entfernung des Ferro-Eisens versetzt man eine Wasserprobe mit einigen Tropfen nitratfreier Natronlauge und verwendet zur Reaktion das durch einen Wattebausch geseihte Wasser. — Ist das Wasser gefärbt, so müssen die organischen Stoffe vorerst durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernt werden (s. S. 516).

Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure sind eine große Reihe von Verfahren bekannt, die meistens entweder die Überführung der Salpetersäure in leicht bestimmbare Stickstoffverbindungen (Stickoxyd, Ammoniak) bezwecken, oder auf die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus der oxydierenden Wirkung schließen lassen, welche sie auf oxydierbare Verbindungen, z. B. Indigo, ausübt. Auch kann die Menge der Salpetersäure dadurch bestimmt werden, daß man die vorhandenen Nitrate in Chloride umwandelt, und die Chloridzunahme bestimmt (Frerichs). Es wurde auch eine gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure beschrieben (Busch, S. 518). Endlich läßt sich die Salpetersäure auch auf Grund der Brucinreaktion colorimetrisch bestimmen. Ein Überblick über die wichtigsten und bewährtesten Methoden der Salpetersäurebestimmung befindet sich S. 774 ff.

Bei Wasseruntersuchungen kommen wesentlich in Betracht: a) das Verfahren von Schulze-Tiemann, b) das Verfahren von Ulsch, c) das Verfahren von Marx-Trommsdorff, d) das Verfahren von Frerichs, e) das Verfahren von Busch, f) das colorimetrische Verfahren mit Brucin-Schwefelsäure. Von diesen Verfahren möchte Verfasser dieses Abschnittes für die Praxis, im Falle ein nitratreiches Wasser vorliegt, das Frerichssche, bei nitratarmen Wassern das colorimetrische Verfahren mit Brucin-Schwefelsäure empfehlen.

a) Bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann wird das unter der Einwirkung von Salzsäure und Ferrochlorid aus den Nitraten entwickelte Stickoxyd in einem Gasmeßrohr über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus dem dabei erhaltenen Stickoxydvolumen ermittelt. Dieses Verfahren ist der allgemeinen Anwendbarkeit fähig und gibt in einigermaßen geübten Händen hinreichend genaue Ergebnisse, wenn auch die erhaltenen Werte gewöhnlich um ein geringes zu niedrig ausfallen. Von organischen Beimengungen oder von den mineralischen Verbindungen, welche gleichzeitig mit Nitraten in den zu untersuchenden Wassern enthalten sein können, wird die Methode von Schulze-Tiemann nicht beeinflußt. Eine eingehende Schilderung des Verfahrens findet sich S. 608 und 784 dieses Werkes; zur Reduktion des Stickoxyds auf Normalvolumen können die Tafeln S. 562 und 563, sowie die Fluchtlinientafel des Anhanges benutzt werden.

b) Die Verfahren von Ulsch[1]) beruhen auf der Reduktion der Salpetersäure durch *Ferrum hydrogenio reductum* und verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Menge der Salpetersäure entweder aus der für die Reduktion verbrauchten Wasserstoffmenge oder aus der Menge des gebildeten Ammoniaks ergibt. Diese Verfahren sind S. 776 ff. beschrieben.

c) Die Bestimmung der Salpetersäure durch Titrieren mit Indigolösung nach Marx-Trommsdorff verdient hier, trotz der mit ihr verbundenen Fehlerquellen, wegen ihrer raschen Ausführbarkeit hervorgehoben zu werden, weshalb sie in allen jenen Fällen angewendet werden kann, wo eine annähernde Bestimmung der in einem Wasser vorhandenen Salpetersäure ausreicht. Man braucht folgende Probeflüssigkeiten:

1. Verdünnte Indigolösung. Zur Darstellung derselben wird in einem kleinen Porzellanmörser 1 g reinstes, pulverisiertes Indigotin mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gleichmäßig zerrieben, dann 5—10 ccm rauchende Schwefelsäure zugemischt. Das Ganze läßt man an einem warmen Orte 1—2 Stunden stehen. Es bildet sich vorwiegend Indigodisulfosäure neben etwas Indigomonosulfosäure. Man gießt nun die Flüssigkeit in etwa 300 ccm destillierten Wassers, mischt und filtriert. Zum Versuch wird diese starke Indigolösung etwa 10fach verdünnt. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. — Man kann statt Indigotin auch besten käuflichen Indigocarmin (indigodisulfosaures Natrium) nehmen; man löst 2 g Indigocarmin in 100 ccm 10%-iger Schwefelsäure, verdünnt auf etwa 300 ccm und filtriert. Auch diese starke Lösung ist zum Gebrauch etwa 10fach zu verdünnen.

2. Reine konzentrierte Schwefelsäure.

3. Eine Lösung von Kaliumnitrat, von der 25 ccm 1 mg Salpetersäureanhydrid entsprechen (0,0749 g KNO_3 im Liter).

Es muß nun zuerst der Titer der Indigolösung festgestellt werden. Zu diesem Zwecke gibt man 25 ccm der Kaliumnitratlösung (= 1 mg N_2O_5) in ein Erlenmeyer-Kölbchen und setzt unter Umschwenken des Kölbchens rasch 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, die man vorher in einem Meßzylinder abgemessen hat; hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit auf etwa 120° C. Man läßt nun sofort unter stetem Umschwenken des Kölbchens aus einer Glashahnbürette so lange Indigolösung zufließen, bis der anfangs gelbe Farbenton des Kolbeninhaltes in ein dauerndes Grün übergeht. Gegen Ende des Versuches, wenn man sieht, daß die unmittelbar nach dem Einfließen der Indigolösung eintretende Grünfärbung immer langsamer dem gelben Farbenton weicht, läßt man die Indigolösung in kleineren Anteilen, schließlich tropfenweise zufließen, um den Übergang von Gelb in Grün nicht zu übersehen. Wenn der grüne Farbenton beim Umschwenken der Flüssigkeit anhält, wird die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Indigolösung aufgezeichnet.

Dieser erste Versuch hat nur die Bedeutung einer Orientierung. Man läßt ihm einen zweiten folgen, bei welchem man sofort in einem

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 175; 1891 und 31, 392; 1892; Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 241; 1891. Tiemann-Gärtners Handbuch, 4. Aufl., S. 164 und 166.

Strahl, ohne sich mit Umschwenken des Kölbchens aufzuhalten, die ganze Menge Indigolösung hinzugibt, welche beim ersten Versuch gebraucht wurde; sodann schwenkt man um, bis die Flüssigkeit gelb geworden, und läßt nun tropfenweise noch so lange Indigolösung unter Umschwenken zufließen, bis ein ganz schwach grünlicher Farbenton erreicht ist. Auf diese Weise gelingt es, so rasch zu arbeiten, daß der Wärmegrad des Gemisches während des Versuchs nicht unter 100° sinkt. Dieser zweite Versuch gibt dann diejenige Menge Indigolösung an, welche 1 mg N_2O_5 entspricht. Am besten ist es, wenn hierzu 8—10 ccm Indigolösung erforderlich sind (Sendtner).

Die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser nach dem Verfahren von Trommsdorff wird in ganz gleicher Weise vorgenommen wie die Feststellung des Titers der Indigolösung. Man benutzt zum ersten Versuche 25 ccm Wasser, setzt 25 ccm Schwefelsäure zu und läßt die Indigolösung unter stetem Umschwenken des Kölbchens in rasch aufeinanderfolgenden Tropfen zufließen, bis der grünliche Farbenton erreicht ist. Beim zweiten Versuch läßt man dann sofort nahezu die Gesamtmenge der im ersten Versuche verbrauchten Indigolösung zufließen und verfährt in der oben geschilderten Weise. Bei einiger Übung wird der dritte Versuch mit dem zweiten übereinstimmen. Die Bestimmung muß deshalb einige Male wiederholt werden, weil man bei einem Wasser, dessen Gehalt an Salpetersäure unbekannt ist, das erste Mal nicht rasch arbeiten kann, und infolgedessen der Wärmegrad der Flüssigkeit zu tief sinkt.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse ist sehr einfach. Nehmen wir an, daß für 25 ccm des zu prüfenden Wassers 6 ccm Indigolösung verbraucht worden seien, und daß der Titer der letzteren = 9 sei, d. h. daß 9 ccm Indigolösung = 1 mg N_2O_5 entsprechen; in diesem Falle enthalten 25 ccm Wasser $^6/_9 = 0{,}667$ mg N_2O_5, und in 1 l Wasser befinden sich $40 \cdot 0{,}667 = 26{,}7$ mg N_2O_5.

Wenn das zu prüfende Wasser bedeutendere Mengen von Salpetersäure enthält, so daß in 25 ccm desselben mehr als 1 bis höchstens 1,5 mg N_2O_5 vorhanden sind, wenn man also beim ersten Versuch mehr als 10 ccm Indigolösung verbraucht hat, so muß man das Wasser entsprechend verdünnen und dann bei der Berechnung die Verdünnung berücksichtigen. Salpetersäurearme Wasser sind vorerst einzukochen.

Das Verfahren von Marx-Trommsdorff gestattet zwar eine rasche Bestimmung der Salpetersäure, gibt aber nur annähernd richtige Werte. Vieles kommt hierbei auf die Übung und auf die Schnelligkeit im Arbeiten an. Von ungünstigem Einfluß ist die Anwesenheit bedeutenderer Mengen leicht oxydierbarer organischer Stoffe, weil diese, indem sie selbst durch die Salpetersäure oxydiert werden, einen Teil des Indigos der Oxydation entziehen. In diesem Falle soll man nach Trommsdorff die organischen Stoffe vorher durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernen. Man mißt 100 ccm des Wassers in eine Porzellanschale, säuert mit etwa 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure an und versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung. Die Schale wird am Dampfbade 10—15 Minuten lang erwärmt, darauf zur rosenroten Flüssig-

keit tropfenweise so viel Oxalsäurelösung hinzugefügt, bis sich dieselbe vollständig entfärbt hat. Da hierbei ein Überschuß von Oxalsäure kaum zu vermeiden ist, so träufelt man nachträglich behutsam noch so viel Permanganatlösung hinzu, bis die rosenrote Färbung eben noch verschwindet. Nach dem vollständigen Abkühlen wird die Flüssigkeit auf 100 ccm ergänzt und dann erst die Salpetersäurebestimmung vorgenommen.

Enthält das zu untersuchende Wasser erheblichere Mengen von salpetriger Säure, so ist es auch am besten, diese in eben angegebener Weise mit Kaliumpermanganat zu Salpetersäure zu oxydieren und nach Beendigung des Titrierens, in Salpetersäure umgerechnet, in Abzug zu bringen. Die salpetrige Säure bestimmt man in einer anderen Wasserprobe nach dem S. 523 angegebenen Verfahren.

d) Von den neueren Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure soll hier das Verfahren von G. Frerichs (Arch. der Pharm. 241, 47; 1903) hervorgehoben werden, nach welchem die im Wasser enthaltenen Nitrate durch Eindampfen mit Salzsäure in Chloride umgewandelt werden, dann das Chlor-Ion titrimetrisch bestimmt wird. Am besten wird die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt:

Vom zu untersuchenden Wasser werden 100 ccm, unter Anwendung von Methylorange als Indicator, mit verdünnter Schwefelsäure genau gesättigt, darauf mit 5 ccm verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in einer Glasschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung von neuem zur vollständigen Trockne verdampft. Sind erheblichere Mengen von Salpetersäure zugegen, so wird schon beim ersten Eindampfen das Methylorange zerstört. Besonderes Gewicht ist darauf zu legen, daß der Rückstand salzsäurefrei sei. Um dies zu erreichen, trocknet man ihn erst so lange auf dem Wasserbade, bis er nicht mehr im geringsten nach Salzsäure riecht, befeuchtet ihn hierauf mit einigen Kubikzentimetern destillierten Wassers und dampft wieder zur vollständigen Trockne ein; letzteres Verfahren ist allenfalls zu wiederholen. Um sicher zu gehen, daß der Rückstand wirklich keine Spur von freier Salzsäure mehr enthält, löst man ihn in 10 ccm heißem destilliertem Wasser (es ist belanglos, wenn ungelöster Gips zurückbleibt) und versetzt die vollständig erkaltete Lösung mit einem Tropfen Methylorangelösung. Ist die Abwesenheit von freier Salzsäure erwiesen, so wird, ohne die Lösung zu verdünnen, in der Schale selbst die Menge des Chlor-Ions mit Silbernitratlösung titrimetrisch bestimmt. Man verwendet dieselbe Silbernitratlösung, welche zur Bestimmung des Chlor-Ions empfohlen wurde (S. 509), von der 1 ccm je 1 mg Chlor-Ion anzeigt; als Indicator benutzt man 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung (10%). Von der jetzt verbrauchten Silbernitratlösung ist die bei dem unmittelbaren Titrieren des Chlor-Ions verbrauchte (verbesserte) Silbernitratlösung abzuziehen. Der Rest mit 1,523 und 10 multipliziert, gibt die in 1000 ccm Wasser enthaltene Salpetersäure (N_2O_5) in Milligrammen an; multipliziert man mit 1,749 und 10, so bekommt man die in 1000 ccm Wasser befindliche Menge Nitrat-Ion.

Es soll nur noch bemerkt werden, daß die im Wasser allenfalls vorhandene salpetrige Säure mit bestimmt wird. Bei genaueren Untersuchungen ist also die auf eine oder andere Weise bestimmte salpetrige Säure in äquivalente Salpetersäure umgerechnet in Abzug zu bringen. Außerdem ist bei genaueren Bestimmungen in Betracht zu ziehen, ob die Salzsäure an und für sich nicht Spuren von nicht flüchtigen Chloriden enthält, wodurch das Ergebnis ungehörig vergrößert werden würde. Es ist also angezeigt, von der vorhandenen verdünnten Salzsäure 10 ccm in der verwendeten Glasschale vollständig einzutrocknen und die Lösung des Rückstandes in 5 ccm Wasser auch mit der Silbernitratlösung zu titrieren. Die hierzu allenfalls verbrauchte Silbernitratlösung wird dann ein für allemal berücksichtigt.

Verfasser dieses Abschnittes hatte Gelegenheit, sich zu überzeugen, daß man mit dem soeben beschriebenen einfachen Verfahren recht genaue Ergebnisse erhält.

e) Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde von Busch (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 9, 464; 1905) eine gewichtsanalytische Methode angegeben, die darauf beruht, daß die von Busch entdeckte Base, kurz „Nitron" benannt, mit Salpetersäure eine in eiskaltem Wasser kaum lösliche Verbindung eingeht, so daß die Bestimmung der Salpetersäure durch Gewichtsanalyse vorgenommen werden kann (s. a. S. 788; vgl. ferner Zeitschr. f. angew. Chemie 34, I, 46; 1921):

Von dem zu untersuchenden Wasser werden, wenn es im Liter 100 mg oder mehr Salpetersäure enthält, 100 ccm mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, fast zum Kochen gebracht, dann 10 ccm essigsaure Nitronlösung[1]) hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird hierauf in Eiswasser auf etwa 0° abgekühlt, und unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe 2—3 Stunden lang bei diesem Wärmegrad erhalten. Der ausgeschiedene krystallische Niederschlag von Nitronnitrat wird dann in einem Neubauer- oder Gooch-Tiegel auf Asbest gesammelt, mit 10 ccm eiskaltem Wasser gewaschen, endlich bei 105—110° bis zum unveränderlichen Gewichte getrocknet. Um aus der Nitronnitratmenge die Salpetersäure (N_2O_5) zu finden, multipliziert man mit 0,144. Nitratärmere Wasser müssen erst entsprechend eingedampft werden.

Nach des Verfassers Erfahrungen eignet sich dieses Verfahren nur für nitratreiche Wasser. Bei an Nitrat sehr armen Wassern versagte es, selbst wenn das Wasser entsprechend eingedampft wurde.

f) Die annähernde maßanalytische Bestimmung der Salpetersäure durch Farbenvergleich kann auf Grund des Verhaltens der Salpetersäure zur heißen Brucin-Schwefelsäure erzielt werden. Dieses Verfahren eignet sich am besten zur Untersuchung von Wässern, die wenig Salpetersäure enthalten und mit organischen Stoffen nicht zu stark verunreinigt sind. Das Verfahren empfiehlt sich also bei Trinkwasseranalysen. Am einfachsten kann es in folgender Weise

[1]) 10 g käufliches Nitron (Merck) werden in 100 ccm 5%iger Essigsäure gelöst. Die Lösung ist in einer dunklen Flasche aufzubewahren. Sollte sie eine braune Farbe angenommen haben, so kann die Lösung mit Kohlepulver entfärbt werden.

ausgeführt werden (L. W. Winkler, Chem.-Ztg. 23, I, 454; 1899 und 25, II, 586; 1901):

Man nimmt zwei kleine, je etwa 50 ccm fassende Kölbchen und mißt in das eine 10 ccm des zu untersuchenden Wassers, in das andere 10 ccm destilliertes Wasser. Hierauf gibt man in die Kölbchen je eine Messerspitze reines Brucin und einige Tropfen Schwefelsäure und setzt (nachdem sich das Brucin gelöst) den Flüssigkeiten je 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Die Schwefelsäure läßt man langsam am Rande des Kölbchens zufließen, um das Aufkochen der Flüssigkeit und somit einen Verlust an Salpetersäure zu vermeiden. Das nitrathaltige Wasser färbt sich gelb, während sich das andere überhaupt nicht oder nur sehr wenig verändert, wenn nämlich die Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure enthält. Sodann wird zur letzteren Flüssigkeit in noch ganz heißem Zustande eine Kaliumnitratlösung zugetropft, und zwar eine solche, von der jedes Kubikzentimeter 0,1 mg Salpetersäure (N_2O_5) entspricht (0,1872 g KNO_3 im Liter). Zum Abmessen der Kaliumnitratlösung benutzt man eine enge Bürette. Die Flüssigkeit wird nach dem Einfallen eines jeden Tropfens umgeschwenkt und die Farbe mit derjenigen der ersten Lösung verglichen; sind beide gleich stark gefärbt, so ist die Bestimmung beendigt. Jedes 0,1 ccm verbrauchter Kaliumnitratlösung entspricht 1 mg N_2O_5 in 1000 ccm Wasser.



Fig. 3. Farbenvergleichsfläschchen.

Wird nicht genügend schnell gearbeitet, so kühlt die im Vergleichsgefäße enthaltene Flüssigkeit so weit ab, daß die durch die Nitratlösung verursachte rote Färbung nur langsam ins Gelbe übergeht; in diesem Falle ist ein Erhitzen der Flüssigkeit durch kurze Zeit über einer freien Flamme angezeigt. Enthält das natürliche Wasser auch salpetrige Säure, so wird diese, in Salpetersäure umgerechnet (Faktor 1,42), von der gefundenen Menge der Salpetersäure in Abzug gebracht.

Die Bestimmung gelingt am besten, wenn die Menge der Salpetersäure im Liter 2—20 mg beträgt; nitratreiche Wasser sind demnach entsprechend zu verdünnen, nitratarme einzukochen. Enthält das Wasser bedeutende Mengen organischer Stoffe, so sind diese vorerst nach auf S. 516 angegebener Weise mit Kaliumpermanganat zu zerstören. Gleichzeitig wird hierdurch auch das sonst störende Ferro-Eisen unschädlich gemacht.

Wünscht man das Ergebnis als Nitrat-Ion (NO'_3) auszudrücken, so multipliziert man die gefundene Menge Salpetersäure N_2O_5 mit 1,148. Oder man benutzt bei der Bestimmung eine Kaliumnitratlösung, von der 1 ccm 0,1 mg NO'_3 entspricht (0,1631 g KNO_3 im Liter).

Dieses Verfahren kann noch dadurch verbessert werden, daß man zum Farbenvergleiche nicht gewöhnliche Kölbchen, sondern zu diesem Zwecke eigens aus einer dünnwandigen Glasröhre von etwa 3 ccm Durchmesser erzeugte zylinderförmige, langhalsige Glasfläschchen von annähernd 50 ccm Inhalt verwendet (Fig. 3). Die Fläschchen haben drei

Marken, welche die Raummenge 10, 20 und 30 ccm bezeichnen. Zur möglichst scharfen Vergleichung der Farben werden die Fläschchen über eine Milchglasplatte gehalten, gleichzeitig eine schwarze Papierblende angewendet und die Farbentöne durch Betrachten von obenher verglichen. Da jetzt die gefärbten Flüssigkeitssäulen höher sind als bei Verwendung gewöhnlicher Kölbchen, so sind salpetersäurereichere Wässer so weit zu verdünnen, daß der Salpetersäuregehalt im Liter etwa 10 mg betrage.

Die Richtigkeit des Ergebnisses kann dadurch erwiesen werden, daß man zu destilliertem Wasser so viel Kaliumnitratlösung zusetzt, bis der Salpetersäuregehalt derselbe ist, wie man im untersuchten Wasser gefunden hatte, und dann einen Versuch mit Brucin und Schwefelsäure ausführt. War die Bestimmung eine richtige, so sind jetzt beide Flüssigkeiten von gleicher Farbe. Endlich kann man auch beide Proben mit Wasser auf 100 ccm verdünnen und die Farben nochmals vergleichen.

Es soll hier noch besonders auf das Verfahren von Noll aufmerksam gemacht werden (Bestimmung der Salpetersäure auf colorimetrischem Wege. Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 1317; 1901), bei welcher die Bestimmung der Salpetersäure auch mit Verwendung von Brucin-Schwefelsäure erfolgt.

6. Salpetrige Säure.

[Nitrit-Ion.]

Um salpetrige Säure nachzuweisen, verfährt man zweckmäßig wie folgt (L. W. Winkler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 29, 10; 1915):

Eine klare, also nötigenfalls filtrierte Wasserprobe von 100 ccm wird mit 1 ccm Stärkelösung[1]) und ebensoviel 25%iger Phosphorsäure versetzt, dann 0,2 g allerreinstes Kaliumjodid hinzugefügt; bei Wassern mit bedeutender Alkalinität nimmt man 1,5—2,0 ccm Phosphorsäure[2]). Die Flüssigkeit färbt sich dem Nitritgehalte entsprechend entweder sofort, oder nach einigem Stehen blau. Folgende Zahlenreihen dienen dazu, um den Gehalt an salpetriger Säure im Wasser schätzen zu können.

Die Flüssigkeit bläut sich	Im Liter N_2O_3
sofort	mindestens 0,50 mg
in 10 Sekunden	etwa 0,30 „
„ 30 „	„ 0,20 „
„ 1 Minute	„ 0,15 „
„ 3 Minuten	„ 0,10 „
„ 10 „	„ 0,05 „

[1]) 1 g pulverförmige „lösliche Stärke“ wird mit einigen Kubikzentimeter Wasser zusammen geschüttelt und die trübe Flüssigkeit in 100 ccm kochendheißes destilliertes Wasser gegossen.

[2]) Bei Untersuchungen an Ort und Stelle benutzt man ein Gemenge gleicher Raumteile Stärkelösung (1%) und Phosphorsäure (25%); es wird auf 100 ccm Wasser von diesem gemischten Reagens nach Augenmaß 2—3 ccm und eine kleine Messerspitze Kaliumjodid genommen. Da die Phosphorsäure die Entwicklung von Kleinlebewesen verhindert und ihre hydrolytische Wirkung nur gering ist, so bleibt dieses gemischte Reagens monatelang unverdorben.

Wird nun die noch farblose Flüssigkeit ins Dunkle gegeben (bei Untersuchungen an der Entnahmestelle bedeckt man die Flasche mit einem Sturz aus Pappe) und nur gelegentlich bei der Beobachtung auf kurze Zeit ans Tageslicht gebracht, so können auch noch geringere Mengen salpetrige Säure gefunden werden. In Gegenwart von 0,03 mg ist die Flüssigkeit in etwa $^1/_2$ Stunde, bei 0,02 mg nach 1 Stunde, bei 0,01 mg im Liter nach etwa 3 Stunden eben bemerkbar bläulich gefärbt. Ist das Untersuchungswasser nitritfrei und das Kaliumjodid rein, so ist die Flüssigkeit auch tags darauf völlig farblos. Bleibt die Flüssigkeit am zerstreuten Tageslicht, so färbt sie sich, auch wenn keine Nitrite zugegen sind, in 1—2 Stunden bläulich; dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt bläut sich die Flüssigkeit ziemlich rasch.

Die Zahlen der Tabelle (s. o.) beziehen sich auf Wasser von Zimmerwärmegrad. Bei kaltem Wasser nimmt man die Nitrit-Zahlen anderthalbfach, bei eiskaltem Wasser verdoppelt man sie.

Ferri-Eisen in solcher Menge, wie es in Bicarbonate enthaltenden filtrierten Untersuchungswassern vorhanden sein kann, stört bei der Reaktion, wenn man zum Ansäuern, nicht wie dies früher üblich war, Schwefelsäure, sondern wie jetzt vorgeschrieben, Phosphorsäure benutzt, durchaus nicht (vgl. Artmann, Chem. Ztg. 37, 501; 1913). Geringe Mengen Ferro-Eisen (einige Zehntel-Milligramme im Liter) stören kaum; bei Gegenwart von größeren Mengen Ferro-Eisen tritt die Reaktion verspätet ein. Organische Stoffe, wenn sie reichlich vorhanden sind, wirken ebenfalls etwas verzögernd.

Es möge besonders hervorgehoben werden, daß sowohl bei der qualitativen Probe, als bei den weiter unten beschriebenen quantitativen Proben, gewöhnliches käufliches Kaliumjodid nicht angewendet werden kann. Es empfiehlt sich daher dringend, bevor man das Kaliumjodid zu den Untersuchungen benutzt, mit einer sicher nitritfreien natürlichen Wasserprobe (destilliertes Wasser ist oft nitrithaltig!) von 100 ccm einen blinden Versuch (mit 1 ccm Phosphorsäure) auszuführen. Im Dunkeln muß die Flüssigkeit 24 Stunden lang farblos bleiben. Nimmt man zum Ansäuern 5 ccm Phosphorsäure, so ist die Flüssigkeit tags darauf eben bemerkbar bläulich gefärbt. Verfasser dieses Abschnittes benutzte bei seinen Versuchen „Kalium jodatum puriss. neutrale pro analysi" (Merck).

Bezüglich des Nachweises der salpetrigen Säure mit Jodzinkstärkelösung und Phosphorsäure vgl. Klut: Zur Frage der Bedeutung und des Nachweises der salpetrigen Säure im Wasser, Hygien. Rundschau 26, 38; 1916.

Enthält das Wasser in etwas reichlicher Menge salpetrige Säure, so kann auch folgende Probe Anwendung finden (vgl. S. 513): Man mengt nach Augenmaß zu 3 ccm Wasser 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure und löst in der auf Zimmerwärmegrad abgekühlten Flüssigkeit einige Milligramme Brucin. In Gegenwart von 5 mg N_2O_3 im Liter färbt sich die Flüssigkeit schön rosenrot, bei 1 mg blaßrosenrot; in Gegenwart von 0,2 mg N_2O_3 im Liter kann die Färbung eben

noch wahrgenommen werden. Ist das Wasser eisenhaltig, so gibt man in die 3 ccm Wasser 1 Tropfen Ammoniak, schüttelt durch, und fügt erst dann die Schwefelsäure zu.

Von Tiemann und Preusse wurde die von Griess (Ber. 11, 624; 1878) entdeckte Eigenschaft der salpetrigen Säure, Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol) in Triamidoazobenzol (Bismarckbraun), einen Körper von lebhafter Farbe umzuwandeln, zum qualitativen Nachweis (und zur quantitativen Bestimmung) dieser Säure im Wasser benutzt. Die Reaktion ist scharf; für ein geübtes Auge ist noch die Färbung erkenntlich, welche durch die Gegenwart von 0,03 mg N_2O_3 im Liter in einem an und für sich farblosen Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Metaphenylendiaminlösung nach Verlauf von etwa 10 Minuten hervorgerufen wird. — Das Reagens wird auf die Weise bereitet, daß man 5 g reines Metaphenylendiamin in verdünnter Schwefelsäure löst und sodann mit destilliertem Wasser zu 1 l auffüllt. Sollte die Lösung gefärbt erscheinen, so wäre sie mit unter Luftabschluß ausgeglühter Tierkohle unter Erwärmen zu entfärben. Sie kann in einer gut verschlossenen Flasche monatelang zum Gebrauch aufbewahrt werden.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Zylinder von farblosem Glase mit 5 ccm 10%iger Schwefelsäure angesäuert und sodann mit 1 ccm der obigen Lösung versetzt. Je nach dem geringeren oder höheren Gehalt an salpetriger Säure entsteht eine gelbliche, goldgelbe oder gelbbraune Färbung. — Die Gegenwart organischer Stoffe beeinträchtigt den Verlauf der Reaktion nicht. — Gegen Ferriverbindungen sind wäßrige Lösungen von Metaphenylendiamin sehr empfindlich und werden dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt; doch macht überschüssige Schwefelsäure die Lösung von Metaphenylendiamin bedeutend unempfindlicher, so daß, wenn man in der oben angegebenen Weise verfährt, die eintretende Reaktion der salpetrigen Säure durch kleine Mengen vorhandener Eisenverbindungen nicht wesentlich beeinflußt wird. — Säuert man anstatt mit Schwefelsäure die Wasserprobe von 100 ccm mit 5 ccm 25%iger Phosphorsäure an, so wird die störende Wirkung des Eisens ganz umgangen.

Ein späteres, ebenfalls von Griess (Ber. 12, 427; 1879) angegebenes, aber von v. Ilosvay (Bull. soc. chim. [3], 2, 317; 1889), bzw. von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chemie 3, 666; 1889) abgeändertes Verfahren, die Gegenwart von salpetriger Säure nachzuweisen, beruht darauf, daß in einer essigsauren Naphthylamin-Sulfanilsäurelösung bei Gegenwart kleinster Mengen von salpetriger Säure in kurzer Zeit eine deutliche Rotfärbung eintritt; diese wird dadurch bewirkt, daß die salpetrige Säure die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung überführt, welche sich dann mit dem Naphthylamin zu einem roten Farbstoff verbindet.

Zur Darstellung des Reagens löst man einerseits 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure (30%ig), während man andererseits 0,1 g festes Naphthylamin mit 20 ccm Wasser kocht, die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand abgießt, sie mit 150 g verdünnter

Essigsäure versetzt und dann beide Lösungen zusammengießt. Das Reagens wird in kleinen, gut verschlossenen Fläschchen aufbewahrt, deren Stopfen mit einer Schicht geschmolzenen Paraffins überzogen werden.

Behufs Prüfung des Wassers auf salpetrige Säure nach diesem Verfahren werden 20 ccm Wasser mit 2—3 ccm des Reagens vermischt und auf 70—80° erwärmt. Die rosenrote Färbung tritt bei einem Gehalt an salpetriger Säure von 0,01 mg in 1 l Wasser binnen 1 Minute ein. Der Versuch ist in vollgefüllten, verstöpselten Gefäßen auszuführen, weil schon der Gehalt der Luft an salpetriger Säure den Eintritt einer von oben nach unten fortschreitenden Rotfärbung der Versuchsflüssigkeit bewirkt, wenn diese längere Zeit mit der Luft in Berührung bleibt. Nach den von Tiemann angestellten Versuchen scheint ein Gehalt des Wassers an Salpetersäure, Ammoniak oder organischen Stoffen keinen bemerkbaren Einfluß auf den Verlauf der Reaktion auszuüben.

Bezüglich des Nachweises der salpetrigen Säure mit Diphenylamin und Schwefelsäure vgl. Tillmans und Sutthoff, Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 473; 1911.

Ist salpetrige Säure nur in Spuren vorhanden, so begnügt man sich zumeist mit dem qualitativen Nachweis. Die quantitative Bestimmung geringer Mengen geschieht auf colorimetrischem Wege, entweder nach Trommsdorff (Zeitschr. f. anal. Chemie 8, 358; 1869 und 9, 168; 1870) oder nach Preusse und Tiemann (Ber. 11, 627; 1878) oder auch nach dem Verfahren von Lunge und Lwoff (s. S. 853).

L. W. Winkler hat zur Bestimmung der salpetrigen Säure folgende jodometrische Verfahren in Vorschlag gebracht (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 29, 10; 1915):

1. Bicarbonatverfahren. Dieses Verfahren kommt dann zur Anwendung, wenn das Untersuchungswasser im Liter wenigstens 0,3 mg N_2O_3 enthält (vgl. die qualitative Probe mit Kaliumjodid, S. 520):

Vom klaren, also nötigenfalls filtrierten Untersuchungswasser werden 100 ccm in einen gewöhnlichen langhalsigen Kolben von etwa 250 ccm Inhalt gegeben, 1 ccm Stärkelösung (s. S. 520, Fußnote) hinzugefügt, und dann mit 25 ccm 25%iger Phosphorsäure angesäuert. Man streut jetzt 5 g aus nicht zu kleinen Krystallen bestehendes Kaliumbicarbonat auf einmal in die Flüssigkeit. Nachdem die stürmische Kohlendioxydentwicklung etwa $^1/_2$ Minute lang gewährt hatte, gibt man in die Flasche 0,2 g Kaliumjodid. Man schwenkt die Flüssigkeit gelegentlich um und bestimmt dann nach 10 Minuten das zur Ausscheidung gelangte Jod mit sehr verdünnter Natriumthiosulfatlösung. Als Meßflüssigkeit benutzt man zweckmäßig eine solche, die durch Verdünnen von 26,3 ccm $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung auf einen Liter erhalten wird; von dieser Lösung zeigt jedes verbrauchte Kubikzentimeter je 1 mg N_2O_3 in 1000 ccm Untersuchungswasser an. Nach Beendigung der Titration darf sich die Flüssigkeit innerhalb 10 Minuten nicht bläuen, da sonst die Austreibung der Luft bzw. die des Stickstoffmonoxydes eine unvollständige war.

2. Zeitverfahren. Dieses Verfahren kommt dann zur Anwendung, wenn das Untersuchungswasser im Liter höchstens 0,3 mg N_2O_3 enthält (vgl. die qualitative Probe mit Kaliumjodid, S. 520):

Eine Probe des Untersuchungswassers wird auf 20° C gebracht, dann mit erneuerter Luft einige Male kräftig zusammengeschüttelt. Wäre das Wasser nicht ganz klar, so wird es filtriert; das anfänglich durchfiltrierte Wasser wird verworfen. Enthält das Wasser reichlich Ferro-Eisen, so gibt man zu 250 ccm Wasser 1 ccm nitritfreier Natronlauge (10%); zur Untersuchung wird das vom Niederschlage abgetrennte reine Wasser benutzt. Von dem so vorbereiteten Untersuchungswasser werden nun 100 ccm in eine Glasstöpselflasche von 125—150 ccm gemessen, 1 ccm Stärkelösung (s. S. 520, Fußnote) und 0,2 g reinstes Kaliumjodid hinzugefügt, um zuletzt mit 5 ccm 25%iger Phosphorsäure angesäuert zu werden. Bei Wässer mit bedeutender Alkalinität oder bei mit Natronlauge behandeltem Wasser nimmt man etwas mehr Phosphorsäure (auf je 10° Alkalinität um 0,4 ccm mehr). Die Flasche wird sofort ins Dunkle gebracht und bei annähernd 20° eine bestimmte Zeit stehen gelassen. Endlich wird das zur Ausscheidung gelangte Jod mit $n/_{200}$-Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Verbr. $n/_{200}$-Thiosulfatlösung	Salpetrige Säure (N_2O_3) im L.			Verbr. $n/_{200}$-Thiosulfatlösung	Salpetrige Säure (N_2O_3) im L.		
	nach 3 Std.	nach 6 Std.	nach 24 Std.		nach 3 Std.	nach 6 Std.	nach 24 Std.
ccm	mg	mg	mg	ccm	mg	mg	mg
0,05	0,007	0,005	0,000	4,6	0,233	0,205	0,175
0,1	0,013	0,010	0,004	4,8	0,241	0,212	0,181
0,2	0,023	0,018	0,012	5,0	0,248	0,218	0,186
0,3	0,031	0,025	0,019	5,2	0,256	0,225	0,192
0,4	0,039	0,031	0,026	5,4	0,265	0,233	0,198
0,5	0,045	0,037	0,032	5,6	0,273	0,240	0,203
0,6	0,050	0,042	0,037	5,8	0,280	0,246	0,209
0,7	0,056	0,048	0,042	6,0	0,287	0,253	0,214
0,8	0,063	0,053	0,047	6,2	0,293	0,259	0,220
0,9	0,069	0,059	0,052	6,4	0,300	0,266	0,226
1,0	0,074	0,064	0,056	6,6	0,307	0,272	0,231
1,2	0,085	0,073	0,064	6,8	0,315	0,280	0,237
1,4	0,095	0,084	0,072	7,0	0,322	0,286	0,242
1,6	0,105	0,094	0,080	7,2	0,329	0,293	0,247
1,8	0,115	0,103	0,088	7,4	0,336	0,299	0,253
2,0	0,124	0,110	0,094	7,6	0,342	0,305	0,258
2,2	0,133	0,118	0,100	7,8	0,349	0,312	0,263
2,4	0,143	0,126	0,107	8,0	0,355	0,318	0,269
2,6	0,152	0,134	0,114	8,2	0,362	0,324	0,274
2,8	0,161	0,142	0,120	8,4	0,370	0,330	0,279
3,0	0,170	0,149	0,127	8,6	0,377	0,336	0,285
3,2	0,178	0,157	0,133	8,8	0,385	0,342	0,290
3,4	0,186	0,164	0,139	9,0	0,391	0,349	0,296
3,6	0,194	0,171	0,145	9,2	0,397	0,355	0,301
3,8	0,202	0,178	0,151	9,4	0,404	0,361	0,306
4,0	0,210	0,185	0,157	9,6	0,411	0,367	0,312
4,2	0,217	0,192	0,163	9,8	0,418	0,373	0,317
4,4	0,225	0,198	0,169	10,0	0,425	0,379	0,322

Man kann die jodometrische Bestimmung nach 3, 6 oder 24 Stunden vornehmen. Am besten und am bequemsten ist es, wenn man 24 Stunden wartet. Nach dieser Zeit ist natürlicherweise die ausgeschiedene Jodmenge größer und dementsprechend die Bestimmung genauer. Es zeigt sich auch gewöhnlich beim Titrieren kein störendes Nachbläuen der Flüssigkeit, was man bei der Bestimmung nach 3 Stunden oft beobachten kann. Anderseits genügt es in diesem Falle die Versuchszeit nur mit annähernder Genauigkeit einzuhalten, da nach 24 Stunden die Jodausscheidung, praktisch genommen, beendet ist. Man wird also während der Arbeitszeit des einen Tages das Ansetzen besorgen und am anderen Tage, zur annähernd derselben Stunde, das Titrieren auszuführen. Drängt es mit der Zeit, so wird man die Bestimmung nach 3 bzw. nach 6 Stunden vornehmen. Aus der Tafel auf S. 524 findet man dann den jeweiligen Thiosulfatverbrauch entsprechenden Nitritgehalt des Untersuchungswassers[1]). Wünscht man das Ergebnis als Nitrit-Ion auszudrücken, so multipliziert man die Zahlen der vorhergehenden Tabelle mit 1,21.

Da bei dem Zeitverfahren die zur Ausscheidung gelangte Jodmenge verhältnismäßig sehr bedeutend ist, verursachen vorhandene organische Stoffe einen nur so geringen Fehler, so daß dieser für gewöhnlich getrost vernachlässigt werden kann. Nur bei Untersuchung solcher Wässer, die mit organischen Stoffen beladen sind, oder andere reduzierende Stoffe enthalten, lohnt es sich den hierdurch verursachten Fehler in Betracht zu nehmen. — Die Bestimmung des Verbesserungswertes wird wie folgt ausgeführt:

Man gibt zu 100 ccm Untersuchungswasser etwa die Hälfte jener Menge $n/_{10}$-Salzsäure, die bei der Bestimmung der Alkalinität des Wassers verbraucht wurde, so daß in der Flüssigkeit reichlich freie Kohlensäure, aber keine Salzsäure enthalten ist. Man mißt jetzt auch 100 ccm destilliertes Wasser ab und gibt zu beiden Flüssigkeiten je 1 ccm Stärkelösung, 0,2 g Kaliumjodid und soviel $n/_{200}$-Jodlösung, wie $n/_{200}$-Thiosulfatlösung bei dem Zeitverfahren verbraucht wurde. Man stellt die Flüssigkeiten ins Dunkle und bestimmt nach einer Stunde in beiden Flüssigkeiten das freie Jod mit $^1/_{200}$ Natriumthiosulfatlösung. Der Unterschied im Thiosulfatverbrauch ist der Verbesserungswert, der zu der bei dem Zeitverfahren verbrauchten Thiosulfatlösung hinzugezählt wird. — Auf dieselbe Weise bestimmt man den Verbesserungswert, wenn man mit dem Bicarbonatverfahren arbeitet und den durch reduzierende Stoffe verursachten Fehler zu berücksichtigen wünscht, mit dem Unterschiede, daß man die Jodlösung nicht eine Stunde, sondern nur 10 Minuten einwirken läßt.

---

[1]) Nimmt man das Titrieren nach 24 Stunden vor, so genügt es in der alltäglichen Laboratoriumpraxis hierzu $n/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung zu benutzen und, um keine Tabelle zu benötigen, sich folgende Regel zu merken: Bis zu 1 ccm Verbrauch entspricht je 0,1 ccm Lösung 0,01 mg N_2O_3 im Liter und von hier an je 0,2 ccm Lösung 0,01 mg.

7. Phosphorsäure.

[Phosphat-Ion.]

Die Menge der Phosphorsäure ist in Trink- und Brauchwasser für gewöhnlich äußerst gering[1]), so daß das in der einschlägigen Fachliteratur angegebene gewichtsanalytische Bestimmungsverfahren, welches eigentlich für die Untersuchung von phosphorsäurereichen Abwässern bestimmt ist, fast immer gänzlich versagt.

L. W. Winkler empfiehlt zum Nachweise und zur annähernden Bestimmung der Phosphorsäure folgendes Verfahren (Zeitschr. f. angew. Chemie 28, I, 22; 1915):

Zu 1000 ccm Untersuchungswasser wird 1 ccm Ferrichloridlösung (10%) und 2 ccm Alaunlösung (10%) hinzugefügt, dann die Flüssigkeit im Erlenmeyerkolben unter gelegentlichem Umschwenken auf dem Dampfbade etwa eine Stunde lang erwärmt; hierbei gelangt die Gesamtmenge der Phosphorsäure als Ferriphosphat zur Abscheidung. In dem Ausnahmefalle, daß das Untersuchungswasser keine Bicarbonate enthält, löst man vor allem in 1000 ccm Wasser etwa 0,5 g Kaliumbicarbonat. Nachdem der Niederschlag grobflockig geworden ist, wird die Flasche vom Dampfbade genommen und einige Minuten lang der Ruhe überlassen, damit der Niederschlag sich vollständig absetze. Die noch ganz heiße Flüssigkeit wird nun durch einen in einen Glastrichter hineingedrückten, etwa 0,5 g schweren, mit destilliertem Wasser befeuchteten Wattebausch geseiht. Man achte, daß der Niederschlag erst am Ende der Filtration auf den Wattebausch gelange, widrigenfalls, durch Verstopfen der Watte, das Seihen sehr lange dauert; bei richtigem Arbeiten ist man mit dem Seihen in 5—10 Minuten fertig. Der auf dem Wattebausch befindliche und an der Flaschenwand haftende Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst. Hierzu gibt man in den Kolben 10 ccm 30%ige Salpetersäure erwärmt auf dem Dampfbad und schüttet die noch heiße Säure auf den Niederschlag; dies wiederholt man noch 2—3mal. Der Wattebausch wird mit einem Glasstäbchen geknetet, wodurch ein rasches Lösen des Niederschlages erreicht wird. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt in einer kleinen Glasschale auf dem Dampfbade eingetrocknet; die Schale bleibt nach dem Eintrocknen noch eine Stunde lang auf dem Dampfbade, damit etwa abgeschiedene Kieselsäure unlöslich werde. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salpetersäure in heißem destilliertem Wasser gelöst, die Lösung durch ein sehr kleines Filter geseiht, auf etwa 5 ccm eingedampft und die noch heiße, fast farblose Lösung mit 5 ccm Molybdänsäurereagens[2]) versetzt. Je nachdem merkbare Mengen Phosphorsäure (0,5 mg oder mehr) oder nur Spuren (0,10—0,05 mg) zugegen sind, bildet sich entweder sofort,

[1]) Von sechs untersuchten Trinkwasserproben enthielten in 1000 ccm: eine Probe 0,02, vier Proben 0,05 und eine Probe 0,44 mg P_2O_5; die Bestimmungen wurden teils mit 1 l, teils mit 5 l Wasser ausgeführt.

[2]) 25 g käufliches Ammoniummolybdat wird in 100 ccm destilliertem Wasser und 100 ccm Ammoniak (10%) gelöst und die filtrierte Lösung mit 500 ccm 20%iger Salpetersäure gemengt. Das Reagens wird erst nach einigen Tagen verwendet; man gießt die klare Flüssigkeit vom sich allenfalls gebildeten Bodensatze ab.

oder nur nach längerem Stehen der bekannte schön gelb gefärbte schwere krystallinische Niederschlag.

Um die Menge der Phosphorsäure annähernd zu bestimmen, sammelt man den gelben Niederschlag, nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, auf einem sehr kleinen, etwa 0,05 g schweren Wattebausch und wäscht den Niederschlag mit 10—20 ccm Molybdänsäurereagens aus. Der Niederschlag wird in möglichst wenig Ammoniak gelöst und mit soviel Wasser nachgewaschen, bis die Lösung 100 ccm beträgt. In ein anderes gleichgroßes Becherglas werden 110 ccm destilliertes Wasser, das mit einem Tropfen Ammoniak versetzt wurde, gegeben. Zur phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit wird 10 ccm Molybdänsäurereagens hinzugefügt, in das destillierte Wasser aber Kaliumchromatlösung hinzugeträufelt, bis Farbengleichheit erreicht ist. Man benutzt dieselbe Kaliumchromatlösung (0,530 g in 100 ccm), die bei der Bestimmung der Kieselsäure (S. 503) angewendet wird. Die verbrauchten Kubikzentimeter der Chromatlösung doppelt genommen, zeigen die in 1000 ccm Untersuchungswasser enthaltene Phosphorsäure (P_2O_5) in Milligrammen an. Durch Multiplizieren mit 1,35 erfährt man die Menge des Phosphat-Ions (PO_4''').

Es möge bemerkt werden, daß man rasch arbeiten muß, da nach einigem Stehen sich die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit trübt, wodurch die Bestimmung vereitelt wird. Je mehr Ammoniak zum Lösen des gelben Niederschlages benützt wurde, um so leichter trübt sich die Flüssigkeit.

Versucht man die Phosphorsäure dem Gewichte nach zu bestimmen, indem man den auf dem Wattebausch befindlichen, mit Molybdänsäurereagens ausgewaschenen gelben Niederschlag in Ammoniak löst, die Lösung (10 ccm) mit Magnesiamischung (1 ccm) fällt, und die Phosphorsäure als Pyrophosphat zur Wägung bringt, so wird man, wenn die Menge der zu bestimmenden Phosphorsäure sehr gering ist, immer etwas mehr (um 0,2—0,3 mg) Phosphorsäure finden, wie wirklich vorhanden; das Magnesiumpyrophosphat ist nämlich molybdänsäurehaltig. So wurde z. B. bei Verwendung von 1000 ccm, mit gemessenen Mengen Phosphorsäure versetztem Leitungswasser (ursprünglicher Phosphorsäuregehalt 0,05 mg im Liter) statt 0,55 mg 0,79 mg, statt 1,05 mg 1,41 mg und statt 1,55 mg 1,73 mg P_2O_5 gefunden. Wenn man zur Untersuchung 1000 ccm Wasser nimmt, sind von 5 mg im Liter an die Werte zufriedenstellend. Also nur bei verhältnismäßig phosphorsäurereichen Wässern kann die Gewichtsanalyse mit Vorteil angewendet werden.

8. Kohlensäure.

[Hydrocarbonat-Ion und CO_2 bzw. H_2CO_3.]

Kohlendioxyd ist in Wasser ziemlich reichlich löslich. Nach den Bestimmungen von L. W. Winkler ist der Absorptions-Koeffizient für CO_2 in destilliertem Wasser bei 0° 1,711, bei 10° 1,188, bei 20° 0,869, bei 30° 0,662. Aus diesen Daten berechnen sich folgende Zahlen:

1000 ccm Wasser (Höhe der Wassersäule = 0) bei 760 mm Barometerstand, mit Kohlendioxyd gesättigt, enthalten folgende Mengen CO_2 (reduziert auf 0° und 760 mm Druck) gelöst (1000 ccm CO_2 = 1,977 g):

0°	1701 ccm = 3,363 g	16°	961 ccm = 1,899 g
1°	1639 „ = 3,241 g	17°	930 „ = 1,838 g
2°	1579 „ = 3,122 g	18°	901 „ = 1,782 g
3°	1521 „ = 3,007 g	19°	875 „ = 1,729 g
4°	1465 „ = 2,897 g	20°	849 „ = 1,678 g
5°	1412 „ = 2,791 g	21°	822 „ = 1,626 g
6°	1361 „ = 2,690 g	22°	797 „ = 1,575 g
7°	1311 „ = 2,592 g	23°	773 „ = 1,528 g
8°	1264 „ = 2,498 g	24°	750 „ = 1,483 g
9°	1217 „ = 2,407 g	25°	729 „ = 1,440 g
10°	1174 „ = 2,320 g	26°	707 „ = 1,397 g
11°	1134 „ = 2,242 g	27°	687 „ = 1,358 g
12°	1097 „ = 2,168 g	28°	668 „ = 1,321 g
13°	1060 „ = 2,096 g	29°	651 „ = 1,287 g
14°	1026 „ = 2,028 g	30°	634 „ = 1,253 g
15°	992 „ = 1,961 g	31°	618 „ = 1,221 g

Die natürlichen Wasser enthalten meist nur wenig freie Kohlensäure, der größte Teil ist in Form von Bicarbonaten gebunden zugegen. Da die Bicarbonate leicht die Hälfte ihrer Kohlensäure abgeben, so wird noch halbgebundene und festgebundene Kohlensäure unterschieden.

Manche natürlichen Wässer greifen trotz ihres hohen Gehaltes an freier Kohlensäure, Calciumcarbonat usw. kaum an, andere dagegen mit verhältnismäßig geringem freien Kohlensäuregehalt wirken lösend. Dieses eigentümliche Verhalten haben neuere Untersuchungen in überraschender Weise erklärt. Die in den natürlichen Wässern enthaltenen Bicarbonate erfordern nämlich eine gewisse Menge freie Kohlensäure, um in Lösung zu bleiben. Enthalten die natürlichen Wasser nur diese Menge freie Kohlensäure, so wirken sie nicht angreifend auf Calciumcarbonat usw., enthalten sie aber freie Kohlensäure im Überschuß, d. h. mehr als eben zur in Lösunghalten der Bicarbonate benötigt wird, dann erst üben sie eine korrodierende Wirkung aus. Ein Wasser von hoher Carbonathärte kann also ziemlich viel freie Kohlensäure enthalten, ohne angreifend zu wirken, während ein weiches Wasser, oder ein hartes Wasser, dessen Carbonathärte gering ist, schon mit einem kleineren freien Kohlensäuregehalt stark angreifend wirkt. Es möge aber bemerkt werden, daß die Carbonathärte und der freie Kohlensäuregehalt, über den hinaus das Wasser angreifende Eigenschaften erhält, einander nicht proportional sind, vielmehr wächst die zugehörige freie Kohlensäure viel rascher als die Carbonathärte; ein nicht angreifendes Wasser von hoher Carbonathärte könnte also durch Verdünnen mit destilliertem Wasser zu einem angreifenden gemacht werden. Bei praktischen Untersuchungen, wobei es sich darum handelt, ob das Wasser auf Metallröhren, Mörtel, Zement usw. angreifende Eigenschaften besitzt oder nicht, ist eben die im Wasser allenfalls enthaltene angreifende

oder aggressive Kohlensäure von ausschlagender Bedeutung. Näheres über diesen Gegenstand s. Tillmans und Heublein, Über die kohlensauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer (Gesundheits-Ingenieur 35, 669; 1912). Tillmans, Über die Bestimmungsmethoden der Kohlensäure in Wasser (Journ. f. Gasbeleuchtung **1913**, Nr. 15 u. 16). Klut: Metalle und Mörtelmaterial angreifende Wasser (Hygienische Rundschau **1915**, Nr. 6 u. 7).

Um freie Kohlensäure nachzuweisen, wird 1 ccm destilliertes Wasser mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und einem Tropfen sehr verdünnter Lauge versetzt, dann zur rosenroten Flüssigkeit von dem zu untersuchenden Wasser 5—20 ccm hinzugefügt; tritt sofort oder in einigen Minuten Entfärbung ein, so ist freie Kohlensäure zugegen. — Enthält das Wasser eine andere freie Säure als Kohlensäure, so wird die rosenrote Flüssigkeit natürlich auch entfärbt; im Trinkwasser ist aber die freie Säure nur Kohlensäure.

Um gebundene Kohlensäure, also Bicarbonate, nachzuweisen, wird 1 ccm destilliertes Wasser mit einem Tropfen Methylorangelösung und einem Tropfen sehr verdünnter Salzsäure versetzt, dann zur nelkenroten Flüssigkeit vom zu untersuchenden Wasser 5—20 ccm hinzugefügt; tritt Gelbfärbung ein, so sind Bicarbonate zugegen. — Sind in wässeriger Lösung Salze irgend einer sehr schwachen Säure enthalten, so wird die Flüssigkeit auch gelb. Salze einer anderen schwachen Säure als Kohlensäure sind aber im Trinkwasser für gewöhnlich nicht vorhanden; die Kieselsäure ist im freie Kohlensäure enthaltenden Wasser als freie Kieselsäure (wahrscheinlich als H_2SiO_3) zugegen[1]).

Zum Nachweise aggressiver Kohlensäure an Ort und Stelle können folgende Proben benützt werden (L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chemie 28, I, 376; 1915):

Man beschickt eine farblose Glasstöpselflasche von annähernd 100 ccm in zweckentsprechender Weise mit dem Untersuchungswasser (vgl. S. 559). In die ganz volle Flasche werden nun 2 Tropfen (0,1 ccm) Kupfervitriollösung (10,0 g $CuSO_4$, $5 H_2O$ in destilliertem Wasser auf 100 ccm gelöst) gegeben, mit dem Stöpsel verschlossen und durch heftiges Schwenken der Flascheninhalt sofort gemengt. Die Flasche stellt man auf eine schwarze Unterlage und beobachtet eine allenfalls eintretende Trübung. Das Untersuchungswasser enthält keine, oder nur in sehr geringer Menge angreifende Kohlensäure, wenn die Trübung bei einem Wasser von 5—20° Carbonathärte innerhalb einer halben Minute eben sichtbar wird.

Eine reichlich angreifende Kohlensäure enthaltende Wasserprobe bleibt nach dem Kupfervitriolzusatz in einer vollgefüllten ver-

---

[1]) Die Probe mit Kalkwasser in ihrer alten Form ist nicht beweisend, da z. B. auch eine kohlensäurefreie Bittersalzlösung durch Kalkwasser getrübt wird. Noch schlechter ist es Barytwasser zu nehmen, da ja damit auch Sulfate reagieren. Einwandfrei kann Kohlensäure nur so nachgewiesen werden, daß man eine Wasserprobe mit ausgekochter Salzsäure stark ansäuert, etwas metallisches Zink in die Flüssigkeit wirft und das sich entwickelnde, das Kohlendioxyd mit sich führende Wasserstoffgas durch Kalk- oder Barytwasser leitet.

schlossenen Flasche nicht nur stundenlang klar, sondern kann sogar einigemal aus einem Gefäß in das andere überfüllt werden, bis sie sich endlich trübt.

Für die Untersuchung sehr weicher Wässer eignet sich dagegen folgende Probe:

Man mengt zu der Wasserprobe von 100 ccm 10 Tropfen weingeistige Alizarinlösung[1]) und beobachtet die Farbe der Flüssigkeit:

Färbung	Angreifende Kohlensäure
Bläulichrot	keine zugegen
Kupferrot	in geringen Mengen
Rötlichgelb	ziemlich viel
Reingelb	reichlich zugegen.

Die quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure geschieht nach Trillich volumetrisch[2]), und zwar eignet sich für die alltägliche Laboratoriumpraxis nach den Beobachtungen von L. W. Winkler am besten die folgende Arbeitsart (Zeitschr. f. analyt. Chemie 53, 746; 1914):

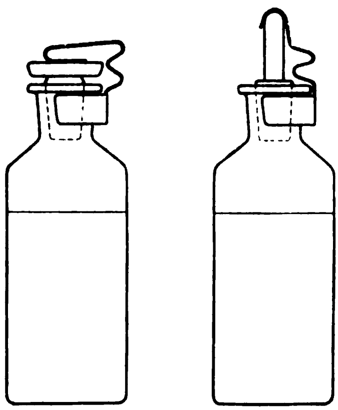


Fig. 4. Kohlensäurebestimmungsfläschchen.

Man beschafft sich eine Anzahl farblose, etwa 125 ccm fassende recht schlanke Glasstöpselflaschen[3]), an welchen die Raummenge von 100 ccm mit einer Ringmarke bezeichnet ist. Die regelrecht mit Untersuchungswasser beschickten Flaschen (vgl. S. 559) werden mit Stöpselklammern versehen (s. Fig. 4) in das Laboratorium gebracht. Nach Öffnen der einzelnen Flaschen wird rasch so viel Wasser entnommen, daß in der Flasche 100 ccm verbleiben und die Kohlensäurebestimmung, ohne zu säumen, in der weiter unten beschriebenen Weise ausgeführt.

An Lösungen werden gebraucht: 1. Natriumcarbonatlösung. Man löst 4,818 g bei 160—180° getrocknetes reines Na_2CO_3 in ausgekochtem destilliertem Wasser auf 1000 ccm; 1 ccm der Lösung entspricht genau 2 mg CO_2. 2. Phenolphthaleinlösung. Man löst 1,0 g reinstes Präparat in starkem Weingeist zu 100 ccm und gibt zur Lösung tropfenweise soviel verdünnte Natronlauge, bis sie eben blaßrosenrot erscheint.

---

[1]) 1 g trockenes Alizarin (Kahlbaum) wird mit 100 ccm starkem Weingeist öfters durchgeschüttelt; die trübe Flüssigkeit wird tags darauf filtriert.

[2]) Trillich, Die Münchener Hochquellenleitung aus dem Mangfalltale. München 1890, II, S. 63ff. — Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen, 3. Aufl. München 1902, S. 120.

[3]) Dieselben Flaschen können auch zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs benutzt werden.

Um die Kohlensäurebestimmung auszuführen, wird zu der in der „Kohlensäureflasche" enthaltenen Wasserprobe von 100 ccm (s. oben) genau ein Kubikzentimeter von der alkoholischen 1%igen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, dann träufelt man in die Flasche unter behutsamem Umschwenken, so daß das Wasser in der Flasche in drehende Bewegung kommt, so viel von der Natriumcarbonatlösung, bis die Flüssigkeit eine auch nach 5 Minuten langem Stehen nicht mehr verblassende schwache, aber entschieden sichtbare rosenrote Färbung angenommen hat. — Man kann auch zweckmäßig eine zweite Bestimmung vornehmen, wobei man gleich beim Beginn des Titrierens fast die ganze Menge der Natriumcarbonatlösung, welche bei dem ersten Versuche verbraucht wurde, auf einmal zur Wasserprobe hinzufügt und die Bestimmung durch Hinzuträufeln von einigen Tropfen Meßflüssigkeit beendigt. Die zweite Bestimmung ist die bessere, da man bei der ersten Bestimmung einen geringen Kohlensäureverlust (etwa 5%) erleidet.

Eisenhaltiges Wasser wird vor der Ausführung der Bestimmung mit 1—2 ccm gesättigter Seignettesalzlösung versetzt.

Die verbrauchte Natriumcarbonatlösung zeigt aber noch nicht den richtigen Kohlendioxydgehalt des Untersuchungswassers an, vielmehr muß diese, der hier angegebenen Tafel entsprechend, verbessert werden (vgl. Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **33**, 443; 1917):

Carbonathärte	Verbr. Na_2CO_3-Lösung u. Verbesserungswerte		
	1 ccm	3 ccm	5 ccm
0°	+ 0,1 ccm	+ 0,2 ccm	+ 0,3 ccm
10°	+ 0,2 „	+ 0,3 „	+ 0,4 „
15°	+ 0,4 „	+ 0,5 „	+ 0,6 „
20°	+ 0,5 „	+ 0,6 „	+ 0,7 „
25°	+ 0,6 „	+ 0,7 „	+ 0,8 „
30°	+ 0,8 „	+ 0,9 „	+ 1,0 „
35°	+ 0,9 „	+ 1,0 „	+ 1,1 „
40°	+ 1,0 „	+ 1,1 „	+ 1,2 „

Näheres über diese Bestimmungsart der freien Kohlensäure vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie **53**, 746; 1914.

Eine andere Ausführungsart der Methode von Trillich haben Tillmans und Heublein angegeben (Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **24**, 429; 1910 und **33**, 289; 1917).

Bei Untersuchungen an der Entnahmestelle verfährt man zweckmäßig in folgender Weise:

Man wählt einen mit Glasstöpsel verschließbaren Meßkolben von 100 ccm, dessen Marke sich möglichst tief unten am Halse befindet, und füllt diesen, indem man das zu untersuchende Wasser längere Zeit durchleitet, damit das anfänglich mit der Luft in Berührung gewesene, durch Gasaustausch kohlensäurearmer gewordene Wasser verdrängt werde. Nachdem man das über der Marke stehende Wasser entfernt

hat, gibt man 1 ccm von der Phenolphthaleinlösung hinzu, und tröpfelt aus einer kleinen Handbürette nach und nach soviel von der Natriumcarbonatlösung zur Flüssigkeit, bis sie eine blaßrosenrote Färbung angenommen hat, welche Färbung nach einigemalem behutsamen Umwenden des zugestöpselten Kolbens, selbst nach 5 Minuten nicht mehr verblaßt. — Genau wird die Bestimmung, wenn man auch noch ein zweites Mal titriert.

Man kann auch einen zylindrischen Meßkolben von 100 ccm verwenden, dessen Hals mit einer Zehntel-Kubikzentimeterteilung versehen ist (s. Fig. 5). Die Phenolphthaleinlösung und die Natriumcarbonatlösung tröpfelt man aus Tropffläschchen zur Wasserprobe. Näheres s. Zeitschr. f. angew. Chemie **29**, I, 335; 1916.

Um die Raummenge der gebundenen Kohlensäure, also

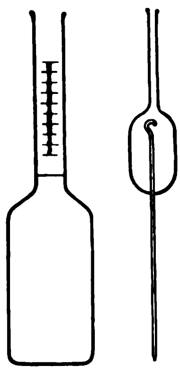


Fig. 5. Kohlensäurebestimmungskolben.

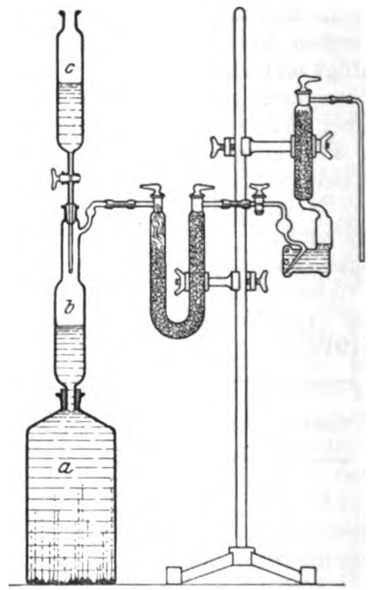


Fig. 6. Kohlensäurebestimmungsapparat nach L. W. Winkler.

die Summe der halbgebundenen und festgebundenen Kohlensäure in 1000 ccm Wasser in Kubikzentimetern zu berechnen, multipliziert man die beim Titrieren mit Methylorange auf 100 ccm Untersuchungswasser verbrauchten Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Salzsäure (s. S. 492) mit 22,26; multipliziert man mit 44, so bekommt man die in 1000 ccm enthaltene gebundene Kohlensäure in Milligrammen. Multipliziert man mit 61, so erhält man die in 1000 ccm Wasser befindliche Menge Hydrocarbonat-Ion in Milligrammen[1]).

Durch Addition der freien und gebundenen Kohlensäure erhält man die Gesamtkohlensäure.

[1]) Bei genauen Untersuchungen wird die verbrauchte Menge der $n/_{10}$-Salzsäure um 0,10 ccm verkleinert, da diese Menge Salzsäure zum Hervorbringen des Farbenumschlages nötig ist, wenn man Methylorange als Anzeiger benutzt; bei Verwendung von Alizarin als Indicator sind die Zahlen ohne Verbesserung genau.

Wünscht man die Gesamtkohlensäure unmittelbar zu bestimmen, so kann man dies nach Lunge und Rittener (S. 213) gasvolumetrisch tun oder das folgende, von L. W. Winkler angegebene gewichtsanalytische Verfahren einschlagen, welches darauf beruht, daß man aus einer gemessenen Wasserprobe die Gesamtkohlensäure durch in der Flüssigkeit selbst entwickeltes Wasserstoffgas austreibt, und sie nach Absorption mit Lauge zur Wägung bringt (Zeitschr. f. anal. Chemie 42, 735; 1903 und 52, 421; 1913).

Das Wasser wird in einer mit Glasstöpsel verschließbaren ausgemessenen Flasche *a* (Fig. 6) von etwa 500 ccm gesammelt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß kein mit Luft in Berührung gewesenes Wasser in der Flasche verbleibe (S. 559). Die bis zum Überlaufen gefüllte Flasche wird nach dem Verschluß mit dem Stöpsel, noch mit einer dünnen Gummiplatte oder Pergamentpapier verbunden, ins Laboratorium gebracht. Um die Kohlensäurebestimmung vorzunehmen, wird auf die Flasche das aus der Fig. 6 ersichtliche, etwa 70 ccm fassende Glasgefäß *b* gesetzt und sodann in die Flasche 20 g granuliertes Zink gegeben[1]). Das Zink wird erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser abgewaschen, damit etwa anhaftendes Zinkcarbonat entfernt werde. Nachdem man in das Glasgefäß eine mit Hahn versehene Trichterröhre *c* eingesetzt hat, verbindet man es mit einer Chlorcalciumröhre, und daran schließend mit einem gewogenen Kaliapparat. Durch die Trichterröhre wird nun, im Laufe einer Stunde, nach und nach 50 ccm 18%ige Salzsäure, die mit einigen Tropfen Cadmiumsulfatlösung versetzt ist, hinzufließen gelassen[2]). Nachdem sich das Wasserstoffgas im ganzen 3 Stunden lang entwickelt hat, ist alle Kohlensäure ausgetrieben. Es erübrigt nur noch, aus dem ausgeschalteten Kaliapparat das Wasserstoffgas zu vertreiben, was durch Durchleiten von trockener und kohlensäurefreier Luft erreicht wird. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates gibt die Menge der in der Wasserprobe enthaltenen Gesamtkohlensäure; 1 g CO_2 = 505,8 ccm. — Näheres über die Bestimmung der Gesamtkohlensäure nach diesem Verfahren s. in der Zeitschr. f. anal. Chemie 52, 421; 1913.

Die unmittelbare Bestimmung der aggressiven Kohlensäure erfolgt nach dem Verfahren von Heyer (Tillmans u. Heublein, Gesundheits-Ingenieur 35, 669; 1912). Vorerst wird bestimmt wie viele Kubikzentimeter $n/_{10}$-Salzsäure zum Sättigen von 100 ccm Wasser (Indicator Methylorange) nötig sind (*a*). Dann wird an Ort und Stelle das Wasser in eine Arzneiflasche von 500 ccm gesammelt und einige Gramme feinzerriebenes Marmorpulver hinzugefügt. Die bis zum Korkstöpsel angefüllte Flasche wird unter öfterem Umschütteln einige Tage bei Zimmerwärmegrad stehen gelassen. Von dem völlig geklärten

---

[1]) Noch besser ist es, das Zink vor dem Beschicken mit Wasser in die Flasche zu geben und die Raummenge des Zinks in Betracht zu ziehen; 20 g Zink = 2,5 ccm.

[2]) Man kann auch so vorgehen, daß man anfänglich $^1/_3$ der Salzsäure einfließen läßt, dann den Hahn der Trichterröhre so einstellt, daß von der Säure in einer Minute 8—10 Tropfen in die Flasche fallen. Die Vorrichtung wird dann auf 3 Stunden sich selbst überlassen.

Wasser werden dann 100 ccm entnommen und wieder mit $n/_{10}$-Salzsäure titriert (*b*). Multipliziert man den Unterschied im Säureverbrauch in Kubikzentimetern (*b*—*a*) mit 11,13, so bekommt man die in 1000 ccm Untersuchungswasser enthaltene aggressive Kohlensäure (CO_2) in Kubikzentimetern; multipliziert man mit 22,00, so bekommt man die in 1000 ccm Wasser enthaltene aggressive Kohlensäure in Milligrammen. Sollte man ausnahmsweise zu einem negativen Endergebnis gelangen, so ist das Untersuchungswasser mit Calcium- oder Magnesiumbicarbonat übersättigt.

Ist größte Genauigkeit erwünscht, so beschickt man einige (3—6) Flaschen in beschriebener Weise mit Untersuchungswasser und Marmorpulver und hält die Flaschen an einem Orte, dessen Wärmegrad mit dem des Untersuchungswassers möglichst gleich ist. Man beginnt mit dem Titrieren am dritten Tage und führt jeden kommenden Tag die Messung mit einer aus einer noch ungeöffneten Flasche entnommenen Wasserprobe aus, bis der Säureverbrauch keine Zunahme mehr aufweist. Zur Bestimmung der Alkalinität des Untersuchungswassers und der aus den Flaschen entnommenen Proben benutze man das äußerst genaue Verfahren von Wartha (S. 491).

Bezüglich der Berechnung der Menge der aggressiven Kohlensäure aus der gebundenen und freien Kohlensäure sei auf die oben erwähnte Abhandlung von Tillmans und Heublein verwiesen. Vgl. auch Kolthoff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **41**, 97; 1921.

9. Unterchlorige Säure, Thioschwefelsäure.

[Hypochlorit-Ion, Thiosulfat-Ion.]

Zum Entkeimen von Trinkwasser wird neuerdings mit gutem Erfolge Chlorkalk benutzt; der Überschuß der unterchlorigen Säure wird dann zumeist mit Natriumthiosulfat entfernt[1]). Es können daher in einem so behandelten Wasser entweder unterchlorige Säure oder überschüssiges Thiosulfat enthalten sein.

Um Hypochlorite nachzuweisen, bringt L. W. Winkler folgende Reaktion in Vorschlag (Zeitschr. f. angew. Chemie **28**, I, 22; 1915): 250 ccm Untersuchungswasser und ebensoviel destilliertes Wasser oder reines natürliches Wasser werden mit je 1—2 Tropfen sehr verdünnter Methylorangelösung (1 : 5000) versetzt, dann je mit 2—3 ccm Salzsäure (10%) angesäuert. Die Hypochlorite enthaltende Wasserprobe wird fast sofort entfärbt, während die Vergleichsflüssigkeit blaßrosenrot gefärbt erscheint. — Die Reaktion ist empfindlich; es können damit noch 0,1 mg wirksames Chlor im Liter nachgewiesen werden. Nitrite oder Wasserstoffhyperoxyd in Mengen, wie sie in natürlichem Wasser vorhanden sein können, entfärben die Flüssigkeit nicht. Ozon wirkt aber, wenn auch langsamer als freies Chlor, auf Methyl-

[1]) Vgl. Klut, Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Frage der Behandlung von Trinkwasser mit Chlorkalk. Mitteil. a. d. kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwasserbeseit. **1913**, Heft 17.

orange zerstörend; die Abwesenheit von Ozon kann durch das Fehlen des kennzeichnenden Geruches erwiesen werden[1]).

Wurde ein manganhaltiges Rohwasser mit Chlorkalk behandelt, so bildet sich Calciummanganit ($CaMnO_3$). Ist diese Verbindung im Wasser aufgeschlämmt, so wird beim Ansäuern mit Salzsäure das Methylorange ebenfalls zerstört (vgl. Nachweis des Mangans S. 552). Man verwendet daher am besten zur Untersuchung mit Alaun (0,1 g auf 1 l) geklärtes Wasser.

Hat man in angegebener Weise im Wasser wirksames Chlor einwandfrei nachgewiesen, so kann man zu dessen Bestimmung schreiten: Zu 100 ccm Untersuchungswasser werden 0,2 g reinstes Kaliumjodid, 1 ccm Stärkelösung und 2—3 ccm Phosphorsäure (25%) hinzugefügt, dann das ausgeschiedene Jod mit $n/_{200}$-Natriumthiosulfatlösung gemessen; jedes verbrauchte Kubikzentimeter der Meßflüssigkeit zeigt im Liter 1,77 mg wirksames Chlor an.

Um Thiosulfate nachzuweisen bzw. zu bestimmen, gibt man zu 100 ccm filtrierten, nötigenfalls mit etwas Alaun geklärten (s. o.) Untersuchungswasser 0,2 g reinstes Kaliumjodid, 1 ccm Stärkelösung und 1—2 ccm Phosphorsäure (25%) und tröpfelt dann in die Flüssigkeit $n/_{200}$-Jodlösung. Sind keine Thiosulfate vorhanden, so wird die Flüssigkeit schon vom ersten oder zweiten Tropfen Jodlösung bläulich gefärbt. Der Verbrauch an $n/_{200}$-Jodlösung ist, wenn keine anderen reduzierenden Stoffe zugegen sind, selbstverständlich das Maß des vorhandenen Thiosulfats.

10. Kalk und Magnesia.

[Calcium-Ion und Magnesium-Ion.]

Um Kalk nachzuweisen, versetzt man etwa 10 ccm Wasser mit einigen Tropfen Ammoniumchloridlösung, Ammoniak und Oxalsäurelösung. Enthält das Wasser im Liter 500 mg Kalk, so entsteht sofort ein weißer pulverförmiger Niederschlag; bei 100 mg sofort starke weiße Trübung; bei 10 mg trübt sich die Flüssigkeit nur nach einigen Minuten.

Um Magnesia nachzuweisen, wird die den Calciumoxalatniederschlag enthaltende Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, einige Minuten stehen gelassen, dann filtriert. Das erkaltete Filtrat wird mit 2—3 ccm Ammoniak und einigen Tropfen Natriumphosphatlösung kräftig zusammengeschüttelt. Enthält das Wasser im Liter 500 mg MgO, so entsteht sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag; bei 100 mg sofort weiße Trübung; bei 10 mg in einigen Minuten schwache Trübung.

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Kalk und Magnesia wird in ein und derselben Wasserprobe vorgenommen. Man

[1]) Noch empfindlicher ist die Reaktion, wenn man Methylrot als Indicator verwendet. Man löst 0,01 g Methylrot in 1 ccm $n/_{10}$-Natronlauge und verdünnt auf 100 ccm. Auf 500 ccm Wasser wird 1 Tropfen der Indicatorlösung genommen. Es kann noch 0,02 mg wirksames Chlor in 1000 ccm Wasser nachgewiesen werden.

verwendet 500 oder 1000 ccm Wasser, säuert mit Salzsäure an, und verdampft in einer Glasschale zur Trockne. Um die Kieselsäure in ihre unlösliche Form zu überführen, wird der Rückstand einigemal mit verdünnter Salzsäure benetzt und immer wieder vollständig ausgetrocknet. Endlich löst man den Rückstand in 10 ccm heißer verdünnter Salzsäure (10%), filtriert und wäscht mit destilliertem Wasser nach, bis das Filtrat etwa 50 ccm beträgt. Die Flüssigkeit wird bis zum Kochen erhitzt und mit carbonatfreiem Ammoniak in geringem Überschusse versetzt. Sollten sich Flocken (Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd) abscheiden, so ist die Flüssigkeit nochmals zu filtrieren. Zur Flüssigkeit werden 2—3 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) gegeben, mit normaler Salzsäure genau gesättigt, auf 100 ccm verdünnt, 2,0 g Ammoniumchlorid und 10 ccm normale Essigsäure hinzugefügt und das Calcium aus der kochendheißen Lösung mit 20 ccm „2,5%iger" Ammoniumoxalatlösung gefällt. Der Niederschlag wird am anderen Tage im „Kelchtrichter" auf einem Wattebausch gesammelt, mit 50 ccm kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° als CaC_2O_4, H_2O gewogen. Bezüglich der Einzelheiten vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, I, 187, 214; 1918.

Die vom Calciumoxalat abgeseihte, mit dem Waschwasser vereinte, etwa 175 ccm betragende Flüssigkeit wird mit 3,0 g Ammoniumchlorid versetzt, bis zum Aufkochen erhitzt, 25 ccm 10%iges Ammoniak hinzugefügt, endlich unter Umschwenken 20 ccm „10%ige" Natriumphosphatlösung einfließen gelassen. Die Flüssigkeit wird auf 24 Stunden an einen kühlen Ort gegeben, dann der grobkrystallinische Niederschlag auf den Wattebausch gebracht, mit 50 ccm kaltem 1%igen Ammoniak ausgewaschen und nach dem Behandeln mit Methylalkohol über $CaCl_2$, 6 H_2O getrocknet. Der aus $Mg(NH_4)PO_4$, 6 H_2O bestehende Niederschlag wird gewogen. Näheres s. Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, I, 211, 214; 1918.

Die Bestimmung des Kalkes kann auch maßanalytisch nach dem von Mohr angegebenen Verfahren vorgenommen werden, welches darauf beruht, daß man zur Ausfällung des Calciums das Wasser mit einer überschüssigen Menge titrierter Oxalsäurelösung versetzt und dann diejenige Menge Oxalsäure, welche nicht in den gebildeten Calciumoxalatniederschlag übergegangen, sondern in Lösung geblieben ist, mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Aus dem gefällten Anteil der Oxalsäure wird dann die Kalkmenge berechnet. Richtiger ist es, den gut ausgewaschenen aus Calciumoxalat bestehenden Niederschlag in warmer verdünnter Schwefelsäure zu lösen (es ist natürlich belanglos, wenn sich hierbei Gips ausscheidet) und in dieser Lösung die Oxalsäure bzw. die mit ihr äquivalente Kalkmenge durch Titrieren mit Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen. Die Genauigkeit des Verfahrens ist für die meisten Zwecke genügend.

Ein für die alltägliche Laboratoriumpraxis geeignetes Schnellverfahren zur Bestimmung der Kalkhärte, bzw. des Kalkgehaltes natürlicher Wässer, hat L. W. Winkler in der Zeitschr. f. anal. Chemie **53**, 414; 1914 angegeben.

Bei diesem Verfahren zur Bestimmung der Kalkhärte wird in alkalischer, gleichzeitig in reichlicher Menge Tartrate enthaltender Lösung mit Kaliumoleatlösung titriert, wobei bei entsprechenden Bedingungen nur Calciumoleat zur Abscheidung gelangt, während das Magnesium sich der Reaktion entzieht. Bei diesem Verfahren wird wie bei dem ursprünglichen Clarkschen Verfahren (vgl. die VI. Auflage dieses Werkes Bd. II, S. 232) der Endpunkt durch Schaumbildung angezeigt. In diesem Falle ist aber der Endpunkt bedeutend schärfer, da das vorhandene Alkali die hydrolytische Zersetzung des Oleates verhindert.

Die zur Kalkhärtebestimmung bzw. Kalkbestimmung nötigen Lösungen werden nach folgender Vorschrift dargestellt:

1. Kaliumoleatlösung. In einem Erlenmeyer-Kolben werden 12 g feinstes Mandelöl und 3 g zu Pulver zerriebenes reinstes Kaliumhydroxyd mit 100 ccm starkem Weingeist eine halbe Stunde lang im Sieden gehalten. Zum Verseifen des Mandelöls kann man vorteilhaft auch 100 ccm $^1/_2$ normale alkoholische Kalilauge nehmen; besonders rasch erfolgt die Verseifung, wenn man eine mit Propylalkohol bereitete Kaliumhydroxydlösung benutzt (Zeitschr. f. angew. Chemie 24, 636; 1911). Nach vollständiger Verseifung wird die Lösung mit verdünntem Weingeist (600 ccm starker Weingeist und 400 ccm Wasser) auf 1000 ccm verdünnt. Die Lösung ist von gelblicher Farbe, wird aber am Lichte nach einigen Tagen fast farblos. Von dieser Lösung entspricht 1 ccm annähernd 1° Kalkhärte, wenn man damit 100 ccm Wasser titriert (s. a. Zeitschr. f. angew. Chem. 34, I, 143; 1921).

2. Alkalische Seignettesalzlösung. Man löst 100 g reines krystallisiertes Seignettesalz und 10,0 g reinstes Natriumhydroxyd unter Erwärmen in 150 ccm destilliertem Wasser, fügt zur erkalteten Lösung 250 ccm 10%iges Ammoniak hinzu und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 500 ccm.

Um zu prüfen, ob das so dargestellte Reagens, sowie auch das zum Verdünnen benötigte destillierte Wasser, kalkfrei ist, versetzt man 100 ccm destilliertes Wasser mit 5 ccm Reagens und 0,1 ccm Kaliumoleatlösung. Beim Zusammenschütteln muß die Flüssigkeit kräftig schäumen.

Den Titer der Meßflüssigkeit bestimmt man am einfachsten vermittels Kalkwassers. In einen Meßkolben von 100 ccm werden etwa 40 ccm Kalkwasser gegeben, welches unter Anwendung von 1 Tropfen Methylorangelösung als Indicator mit $n/_{10}$-Salzsäure genau neutralisiert wird. Die mit 1 Tropfen Chlor- oder Bromwasser entfärbte Flüssigkeit wird mit destilliertem Wasser auf 100 ccm ergänzt. Von dieser Calciumchloridlösung werden genau 20 ccm in eine Glasstöpselflasche von 200 ccm gegeben, an welcher die Raummenge 100 ccm mit einer Ringmarke bezeichnet ist, und hier auf 100 ccm verdünnt. Zur Flüssigkeit werden 5 ccm Reagens hinzugefügt, dann wird aus einer engen Bürette so viel von der Oleatlösung hinzugeträufelt, bis beim Schütteln ein feinblasiger beständiger Schaum entsteht. Die Endreaktion ist scharf; bei einiger Übung läßt sich der Endpunkt

mit einer Genauigkeit von ± 0,1 ccm Oleatlösung treffen. Ob nun von der Oleatlösung 1 ccm genau einem Härtegrad entspricht, wenn man damit 100 ccm Wasser titriert, oder aber eine Verbesserung angewendet werden muß, ergibt sich aus der verbrauchten Menge der $n/_{10}$-Salzsäure und der Kaliumoleatlösung.

Wie neuere Versuche zeigten, darf bei genaueren Untersuchungen Bariumsalzlösung zur Bestimmung des Titers der Oleatlösung nicht genommen werden.

Hat man oft Kalkhärtebestimmungen auszuführen, so wird man für die Titerstellung der Kaliumoleatlösung eine genau 100 Härtegrade zeigende Calciumchloridlösung vorrätig halten. Von dieser Lösung werden 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und nach Hinzufügen von 5 ccm Reagens die Bestimmung des Titers der Kaliumoleatlösung in beschriebener Weise vorgenommen. Ist die Kaliumoleatlösung richtig, so werden hierbei genau 10 ccm verbraucht.

Zur Darstellung der 100° harten Calciumchloridlösung wiegt man in einen Kochkolben von etwa 200 ccm, dessen Hals eingeschnürt ist (s. Fig. 7) 1,785 g isländischen Kalkspat genau ab. Man gibt jetzt in den Kolben 50 ccm destilliertes Wasser und 25 ccm 10%ige reine Salzsäure, verstopft dann den Hals sofort mit einem Wattebausch von etwa 0,5 g. Der Kolben wird am Dampfbade bis zum Lösen des Calcits erwärmt. Nachdem die Lösung sich auf etwa 60° abgekühlt hat, gießt man auf den Wattebausch kleine Anteile destilliertes Wasser, welche gierig eingesaugt werden und auf dieser Weise den Wattebausch gründlich auswaschen. Die Lösung wird, um die überschüssige Salzsäure zu vertreiben, in einer Platinschale eingetrocknet und der Rückstand in destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.



Fig. 7.
Lösungskolben.

Um die durch Kalk verursachte Härte zu erfahren, werden vom Untersuchungswasser, wenn dessen Gesamthärte nicht mehr als 10° beträgt[1]) 100 ccm — sonst weniger, nach entsprechender Verdünnung — in die Glasstöpselflasche gegeben, 5 ccm Reagens hinzugefügt, dann die Bestimmung wie bei der Titerstellung ausgeführt. Sollte es sich hierbei herausstellen, daß die Magnesiahärte ausnahmsweise die Kalkhärte übertrifft, so ist diese Bestimmung nur als Vorversuch zu betrachten. Zur endgültigen Bestimmung der Kalkhärte benutzt man in diesem Falle etwa auf 5° verdünntes Untersuchungswasser und führt die Bestimmung mit 200 ccm und 10 ccm Reagens in einer Glasstöpselflasche von 300 ccm aus. — Auch von sehr weichem Wasser (Härte 5° oder noch weniger) verwende man 200 ccm bei der Kalkhärtebestimmung. — Huminstoffe enthaltende Wässer werden mit Salzsäure und Salpetersäure vorbehandelt (S. 496). Viel freie Kohlensäure oder Alkalibicarbonate enthaltendes Wasser wird mit Salzsäure neutralisiert, um aufgekocht zu werden. Man kann natür-

[1]) Es wird also vorausgesetzt, daß die Härte des Wassers schon bestimmt wurde.

lich die Kohlensäure auch bei Zimmerwärmegrad in schon erwähnter Weise entfernen (S. 495).

Eisen und Mangan (ebenso Blei, Kupfer und Zink) reagieren in Gegenwart von alkalischer Seignettesalzlösung mit Kaliumoleat nicht.

Es ergibt sich ohne weiteres, daß einen Grad Kalkhärte ein Gehalt von 0,01 g CaO im Liter entspricht.

Auch die in natürlichen Wassern enthaltene Magnesia kann maßanalytisch bestimmt werden; von den in Vorschlag gebrachten Methoden soll hier die Pfeifersche (Zeitschr. f. angew. Chemie 16, 199; 1902) Platz finden:

„Zur Bestimmung der Magnesia werden 100 ccm Wasser, wie bei der Bestimmung der Alkalinität nach Wartha, unter Zusatz von Alizarin mit $n/_{10}$-Säure kochend titriert, sodann wird das nunmehr kohlensäurefreie Wasser mit ausgekochtem destilliertem Wasser in einen Meßkolben von 200 ccm gespült, mit überschüssigem (25—50 ccm) gemessenen Kalkwasser versetzt; der Kolben wird 5 ccm über die Marke gefüllt, mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, gut durchgeschüttelt, nach einigen Minuten abgekühlt und dann die Flüssigkeit auf ein großes Faltenfilter gebracht. In 100 ccm des Filtrats wird der überschüssige Kalk zurückgemessen (Indicator Phenolphthalein); aus dem verbrauchten Kalk berechnet sich die Magnesia, da jedem Kubikzentimeter $n/_{10}$-Kalklösung 2,0 mg Magnesia entsprechen."

Bei Trink- und Brauchwasseranalysen wird man aber, um an Arbeit zu sparen, zumeist keine Bestimmung der Magnesia, sondern nur die Bestimmung der Gesamthärte und die der durch Kalk verursachten Härte ausführen: die durch Magnesia verursachte Härte ergibt sich dann aus dem Unterschied. Werden die durch Magnesia verursachten Härtegrade durch 1,4 dividiert, so ergeben sie den Magnesiagehalt von 1000 ccm Untersuchungswasser in Zentigrammen.

11. Natron und Kali.

[Natrium-Ion und Kalium-Ion.]

Trink- und Brauchwasser enthalten für gewöhnlich nur geringe Mengen Natron und Kali. Diese Bestandteile der natürlichen Wasser wurden bisher weniger berücksichtigt, so daß man von deren unmittelbaren Bestimmung, schon der Umständlichkeit halber, zumeist absah. Nach neueren Erfahrungen aber scheint ein übermäßiger Gehalt an Kaliumsalzen im Vergleich zum normalen Wasser der Gegend auf Verunreinigungen hinzudeuten. Organische stickstoffhaltige Abfallstoffe enthalten ja bekanntlich nicht unbedeutende Mengen von Kaliumverbindungen. Im allgemeinen gehen nämlich ein ungewöhnlich hoher Gehalt an Chlorwasserstoffsäure mit Natron, ein solcher an Salpetersäure mit Kali zusammen, so daß bei Wassern mit bedeutendem Salpetersäuregehalt auch auf einen bedeutenden Kaligehalt geschlossen werden kann.

Zur Bestimmung der Alkalien bringt L. W. Winkler folgendes vereinfachtes Verfahren in Vorschlag, welches aber nur zur

Untersuchung solcher Wässer geeignet ist, die organische Stoffe in geringer Menge enthalten, deren Reduktionsvermögen also höchstens einige Grade beträgt (Zeitschr. f. angew. Chemie **29**, I, 44; 1916).

Je nachdem ein an Chloriden und Nitraten reiches oder ein an diesen armes Wasser vorliegt, werden zur Untersuchung 200—2000 ccm Wasser genommen. Die Wasserprobe wird in einer kleineren Platinschale mit 1 g reinstem gefällten Bariumcarbonat (für die Analyse), welches vorher mit etwas destilliertem Wasser zerrieben wurde[1]), zur Trockne verdampft, um die Sulfate des Calciums und Magnesiums zu zersetzen. Der Schaleninhalt wird 5—6mal mit je 10 ccm heißem destilliertem Wasser ausgelaugt und das Filtrat mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure und 1 ccm Salpetersäure versetzt in einer ganz kleinen etwas tieferen Glasschale auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Es werden dann in die Schale einige Kubikzentimeter Salzsäure gegeben und wieder eingetrocknet. Der Rückstand besteht wesentlich aus Natrium-, Kalium- und Magnesiumchlorid. Man nimmt das Glasschälchen vom Dampfbade, gibt dann in die noch warme Schale 1 ccm käuflichen absoluten Alkohol und zerreibt, ohne zu säumen, den Rückstand mit einem aus einem dickeren Glasstabstückchen selbst gemachten kleinen Reiber zu feinem Pulver, was einige Minuten in Anspruch nimmt, so daß hierbei der größte Teil des Alkohols verdampft. Man gibt jetzt noch 1 ccm absoluten Alkohol in das Schälchen, mengt mit dem Salzpulver und fügt dann 1—2 ccm durch Überdampfen gereinigten käuflichen Iso-Butylalkohol hinzu. Man filtriert durch ein ganz kleines, mit Butylalkohol benetztes Filter und wäscht das Schälchen und das Filter mit kleinen Anteilen Butylalkohol aus, bis im ganzen 10 ccm Butylalkohol verbraucht wurde. Ist die Menge des Rückstandes sehr gering, so nimmt man 2 mal je 0,5 ccm absoluten Alkohol und 5 ccm Butylalkohol. Hierdurch gelangt das Magnesiumchlorid in Lösung, während praktisch genommen die Gesamtmenge des Natrium- und Kaliumchlorids ungelöst zurückbleiben (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie 52, 628; 1913). Man löst das im Schälchen und am Filter befindliche Salz in heißem destilliertem Wasser und trocknet die mit 1 Tropfen Salzsäure versetzte Lösung in einem gewogenen Glasschälchen ein. Man arbeitet genauer, wenn auch etwas langsamer, wenn man das Eintrocknen der Lösung in einem ganz kleinen Bechergläschen im Luftbade vornimmt. Das Salzgemenge wird nach dem Trocknen bei 150° gewogen; es besteht aus den Chloriden des Natrium- und Kalium-Ions, die in der Untersuchungswasserprobe enthalten waren.

Beim Eintrocknen der natrium-, kalium- und magnesiumchloridhaltigen Lösung mit Salzsäure und Salpetersäure (s. w. o.) werden zwar die organischen Stoffe zu Verbindungen umgewandelt, die sich teils verflüchtigen, teils durch den Äthyl- und Butylalkohol gelöst werden,

---

[1]) Hat man öfters die Bestimmung der Alkalien auszuführen, so hält man sich mit Wasser zerriebenes Bariumcarbonat vorrätig; man nimmt z. B. auf 10 g Bariumcarbonat 100 ccm destilliertes Wasser und benutzt von der aufgeschüttelten Flüssigkeit 10 ccm.

es gelangen aber dennoch geringe Mengen veränderter organischer Stoffe in den Rückstand und vergrößern das Ergebnis. Eben deshalb ist dieses Verfahren, bei welchem das leicht zu Verlusten führende Glühen absichtlich vermieden wird, wie schon erwähnt, nur zur Untersuchung solcher Wasser geeignet, die organische Stoffe in verhältnismäßig geringer Menge enthalten, während man im entgegengesetzten Falle zur Bestimmung der Gesamtmenge der Alkalien das bisherige Verfahren[1]) benutzt.

Um in dem nach dem hier beschriebenen oder mit einem anderen Verfahren erhaltenen, aus Alkalichloriden bestehenden Salzgemenge das Kalium möglichst einfach und doch genau zu bestimmen, scheidet man es als Kaliumhydrotartrat ab und titriert mit $n/_{10}$-Lauge[2]). — An Lösungen werden gebraucht:

a) Weingeistige Lithiumhydrotartratlösung. Man löst 0,5 g Lithiumcarbonat mit 2,0 g Weinsäure in Wasser auf 100 ccm; zu dieser Lösung werden 50 ccm Weingeist (95 %) gemengt. Man streut dann noch etwa 1 g reines Weinsteinpulver in die Flüssigkeit.

b) Verdünnter Weingeist mit Weinstein gesättigt. Die Mischung von 100 ccm Wasser und 50 ccm Weingeist wird ebenfalls mit 1 g Weinsteinpulver versetzt.

Die Lösungen, welche dem Verderben nicht ausgesetzt sind, werden in Vorrat gehalten. Bei Bedarf wird von dem Bodensatze die nötige Menge klarer Flüssigkeit abgegossen bzw. abfiltriert.

Das aus Natrium- und Kaliumchlorid bestehende Salzgemenge löst man, wenn sein Gewicht nicht mehr als 0,1 g beträgt — wie dies gewöhnlich der Fall ist —, in 10 ccm Lösung a; sollte das Salzgemenge mehr als 0,1 g wiegen, so wird entsprechend mehr Lösung a verwendet. Die Abscheidung des Kaliumhydrotartrates beginnt schon in einigen Minuten, doch muß man bis zur vollständigen Ausscheidung etwa 2 Stunden warten. Während dieser Zeit ist die Glasschale (bzw. das Bechergläschen) bei einem möglichst gleichen Wärmegrad zu halten, ferner muß die Schale gut bedeckt gehalten werden, damit kein Weingeist verdampfe. Es ist auch angezeigt, den Niederschlag gelegentlich mit einem ganz kleinen Glasstabe aufzurühren. Nach Verlauf der angegebenen Zeit sammelt man den Niederschlag in einen kleinen Glastrichter, in welchen man einen Wattebausch von etwa 0,05 g Gewicht hineingedrückt und mit Lösung b benetzt hatte. Die Schale und der Niederschlag werden mit 10—20 ccm Lösung b gewaschen, darauf wird der Niederschlag in etwa 10 ccm heißen Wassers gelöst, endlich das in Lösung befindliche Kaliumhydrotartrat mit $n/_{10}$-Lauge (Indicator Phenolphthalein) titriert; am besten ist es, die Lauge auf reines Kaliumhydrotartrat einzustellen. Die verbrauchten Kubikzentimeter der

---

[1]) Tiemann - Gärtner, Untersuchung und Beurteilung des Wassers, 4. Aufl. S. 108ff. Ohlmüller - Spitta, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, 3. Aufl., S. 158.

[2]) Nach den Erfahrungen von L. W. Winkler ist das hier beschriebene titrimetrische Bestimmungsverfahren wenigstens so genau, als das gewichtsanalytische Kaliumperchlorat- oder Kaliumplatinchloridverfahren.

n/$_{10}$-Lauge mit 4,71 multipliziert, geben den Kaligehalt (K_2O) der verwendeten Wasserprobe in Milligrammen; multipliziert man mit 3,91, so bekommt man die Menge des Kalium-Ions.

Hat man im Wasser die Menge des Kalis bestimmt, so läßt sich in einfacher Weise die des Natrons berechnen. Man berechnet, wieviel Kaliumchlorid der verbrauchten n/$_{10}$-Lauge entspricht (1 ccm = 7,46 mg) und zieht diesen Wert von der Gesamtmenge der gefundenen Alkalichloride ab. Der Rest, welcher die gefundene Natriumchloridmenge anzeigt, wird dann auf Natron (Na_2O) bzw. auf Natrium-Ion (durch Multiplizieren mit 0,530 bzw. 0,393) überrechnet.

12. Ammoniak.
[Ammonium-Ion.]

Für den qualitativen Nachweis des Ammoniaks besitzen wir ein äußerst empfindliches Reagens in der von J. Neßler zuerst empfohlenen Kaliumquecksilberjodidlösung, einer Auflösung der Doppelverbindung von Kaliumjodid und Mercurijodid (K_2HgJ_4) in Kali- oder Natronlauge. Dieses Reagens verursacht in äußerst verdünnten Ammoniaklösungen eine kräftige bräunlichgelbe Farbe; die Reaktion ist so empfindlich, daß bereits 0,05 mg Ammoniak in 1000 ccm Wasser nachgewiesen werden können. Da jedoch natürliche Wässer meist bedeutende Mengen Calcium- und Magnesiumsalze enthalten, so entsteht bei Anwendung dieses Reagens gleichzeitig ein aus Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd bestehender Niederschlag, welcher bei dem Nachweise geringer Mengen von Ammoniak äußerst störend wirkt. Um also in natürlichen Wassern auf Ammoniak prüfen zu können, sind entweder die störenden Calcium- und Magnesiumverbindungen durch Natronlauge zu entfernen (Verfahren von Frankland und Armstrong) oder es ist durch Anwendung von Seignettesalz die Abscheidung der Erdalkalimetalle zu verhindern (Verfahren von L. W. Winkler). Einfacher ist die Anwendung des letzteren Verfahrens. Zum Nachweise (und auch zur colorimetrischen Bestimmung) des Ammoniaks sind also folgende Reagenzien nötig:

a) Neßlersches Reagens. Es wird nach folgender, von L. W. Winkler angegebener Vorschrift bereitet (keinesfalls mit Mercurichlorid):

Mercurijodid	10 g
Kaliumjodid	5 g
Natriumhydroxyd	20 g
Destilliertes Wasser	100 ccm

Das Mercurijodid wird in einem kleinen Porzellanmörser mit Wasser verrieben, dann in eine Flasche gespült und das Kaliumjodid zugesetzt; das Natriumhydroxyd wird in dem Reste des Wassers gelöst und die vollständig erkaltete Lauge mit dem Übrigen gemengt. Das fertige Reagens wird im Dunkeln aufbewahrt. Zur Verwendung kommt dieses Reagens erst nach einigen Tagen, nachdem es sich durch Setzen vollkommen geklärt und auch die Auskrystallisierung des überschüssigen Mercurijodids sich nahezu vollzogen hat. Das so dargestellte

Reagens ist eine blaßgelbe, ätzende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,28. — Zur Aufbewahrung dieses Reagens, sowie auch anderer stark alkalischer Flüssigkeiten, sind Flaschen mit Glasstöpsel weniger geeignet, da der Stöpsel mit dem Flaschenhals leicht verkittet; geeignet erwiesen sich jedoch gute Korkstöpsel, die in geschmolzenes Paraffin getaucht, noch im warmen Zustande in den trockenen Flaschenhals eingesetzt wurden.

b) Seignettesalzlösung. 50 g krystallisiertes Seignettesalz werden in 100 ccm warmen Wassers gelöst und die filtrierte Lösung, um sie vor Schimmel zu schützen, mit 5 ccm Neßlerschem Reagens versetzt. Auch diese Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. Da das käufliche Seignettesalz fast immer Spuren von Ammoniak enthält, so ist die Flüssigkeit anfänglich gelblich, sie wird jedoch nach 2—3tägigem Stehen farblos.

Wünscht man die mit Neßlerschem Reagens versetzte Seignettesalzlösung oder das Neßlersche Reagens selbst zu filtrieren, so wird dies durch einen kleinen in einen Glastrichter hineingedrückten Wattebausch vollzogen. Die anfänglich abtropfende Flüssigkeit ist zu verwerfen.

Zum Nachweis des Ammoniaks versetzt man etwa 50 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Zylinder von farblosem Glase mit 1 ccm Seignettesalzlösung und ebensoviel Neßlerschem Reagens und beobachtet nun die Färbung der Flüssigkeit, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes weißes Papier sieht. Wenn das Wasser ursprünglich farblos war, wird nun bei Anwesenheit der geringsten Spuren von Ammoniak ein gelber, allenfalls braungelber Farbton zu sehen sein.

Zur Bestimmung des Ammoniaks bedient man sich in Anbetracht der geringen Mengen desselben am besten der maßanalytischen Bestimmung durch Farbenvergleich (L. W. Winkler, Chem.-Ztg. 23, I, 454, 541; 1899 und 25, II, 586; 1901); die Ausführung der Bestimmung ist die folgende:

Erforderlich dazu sind zwei Flaschen mit Glasstöpsel und einem Inhalte von etwa 150 ccm; am zweckdienlichsten ist es, wenn man geschliffene Flaschen benutzt, da sich die Färbung in solchen am schärfsten beobachten läßt. Man kann auch schlanke Bechergläser von ca. 4 cm Durchmesser und 12 cm Höhe verwenden. In die eine Flasche schüttet man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, in die andere ebensoviel ammoniakfreies gewöhnliches oder destilliertes Wasser; hierauf wird diesen Wasserproben je 2—3 ccm Seignettesalzlösung und tropfenweise ebensoviel Neßlersches Reagens beigemengt. In die Flasche mit dem ammoniakfreien Wasser läßt man nun aus einer engen Bürette langsam eine Ammoniumchloridlösung zufließen, von der jedes Kubikzentimeter die 0,1 mg Ammoniak entsprechende Menge Ammoniumchlorid enthält. Von dieser Lösung wird unter öfterem Umschwenken so viel verbraucht, bis das ursprünglich ammoniakfreie Wasser die Farbe des zu untersuchenden Wassers angenommen hat. Die verbrauchten Kubikzentimeter Ammoniumchloridlösung ergeben das in

1000 ccm des zu untersuchenden Wassers enthaltene Ammoniak in Milligrammen.

Behufs Herstellung der zu den Messungen nötigen Ammoniumchloridlösung löst man 0,315 g reines trockenes Ammoniumchlorid in Wasser auf 1000 ccm. Soll 1 ccm der Lösung, auf 1000 ccm Untersuchungswasser bezogen, 1 mg $NH_4^{\cdot}$ anzeigen, so nimmt man 0,297 g Ammoniumchlorid.

Man sollte meinen, daß es zweckmäßig wäre, die zur colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks zu benützenden Reagenzien nach gleicher Raummenge gemischt vorrätig zu halten. Aus dieser Mischung beginnt jedoch schon nach eintägigem Stehen die Ausscheidung von krystallinischem Mercurojodid in goldgelben, dem Bleijodid ähnlichen Flittern, deren Menge fortwährend zunimmt. Das so veränderte Reagens ist zur Bestimmung des Ammoniaks durch Farbenvergleich nicht mehr geeignet, weil bei dessen Anwendung nicht nur eine Färbung, sondern auch eine Trübung eintritt. Am besten ist es, von beiden Reagenzien nach Augenmaß nur so viel zu mischen, als unmittelbar zum Versuche notwendig ist; von dieser Mischung werden bei den Bestimmungen je 5 ccm verwendet. Dieses Gemenge wollen wir in der Folge gemischtes Reagens benennen. Zu den 100 ccm des zu untersuchenden Wassers sind die 5 ccm des gemischten Reagens nicht auf einmal hinzuzufügen, sondern tropfenweise, da sonst in Gegenwart von Ammoniak oft nicht die erwartete bräunlichgelbe, sondern eine mehr citronengelbe Färbung entsteht, so daß dann die Bestimmung des Ammoniaks durch Farbenvergleich nicht mehr ausgeführt werden kann. Sollte sich bei der Anwendung dieses gemischten Reagens Mercurijodid ausscheiden, was hauptsächlich bei frischem Neßlerschen Reagens vorkommt, so löst man in 50 ccm desselben 0,1—0,2 g Kaliumjodid. Mehr Kaliumjodid vermindert die Empfindlichkeit.

Als Vergleichsflüssigkeit eignet sich reines natürliches Wasser besser als destilliertes Wasser, da letzteres meist schwieriger ammoniakfrei zu beschaffen ist. Das destillierte Wasser der Laboratorien und Apotheken ist oft ammoniakhaltig; dieser Ammoniakgehalt stammt nur ausnahmsweise aus der Luft, er wird vielmehr durch Ammoniak bildende Bakterien erzeugt.

Ist das zu untersuchende Wasser trübe, so wird es zuerst filtriert; dabei ist es zweckmäßig, sich eines kleinen Filters zu bedienen und die ersten 100—200 ccm des Filtrates, das allenfalls vom Papier ammoniakhaltig sein könnte, zu verwerfen. Bei sehr hartem Wasser verursacht das gemischte Reagens einen aus den Tartraten der Erdalkalimetalle bestehenden Niederschlag; in diesem Falle sind die 100 ccm Wasser vorerst mit 5 ccm Seignettesalzlösung zu mengen und dann erst mit dem gemischten Reagens.

Wenn das zu untersuchende Wasser gefärbt ist, so kann ohne Vorbereitung die colorimetrische Bestimmung nicht vorgenommen werden. Manchmal gelingt es, eine farblose Flüssigkeit dadurch herzustellen, daß man 500 ccm Wasser mit 1 ccm Natronlauge und ebensoviel Sodalösung versetzt und in einer geschlossenen Flasche einige Stunden

lang stehen läßt, wobei der sich bildende Niederschlag die färbenden Bestandteile mit sich reißt. Kann das Wasser auf diese Weise nicht entfärbt werden, so ist die Methode von Miller (Journ. Chem. Soc. 3, 117; Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 459; 1865) anzuwenden, bei welcher das Ammoniak durch Destillation des mit Natriumcarbonat versetzten (verdünnten oder unverdünnten) Wassers abgeschieden und im Destillat auf vergleichend colorimetrischem Wege mit Hilfe des Neßlerschen Reagens bestimmt wird. Bei diesem Verfahren ist auf die Reinheit der anzuwendenden Gefäße besonders acht zu geben. Das zu untersuchende Wasser muß die Retorte zu mindest $^2/_3$ anfüllen, und das Wasser darf nicht weiter als bis zu $^1/_3$ seiner ursprünglichen Raummenge überdampft werden. Emmerling (Ber. 35, 2291; 1902) schreibt vor, bei Gegenwart von Eiweißstoffen das auf Ammoniak durch Neßlers Reagens zu prüfende Wasser unter allen Umständen zu destillieren, weil die unmittelbare Bestimmung in diesem Falle ganz ungenau ist.

Wo es sich um größere Mengen von Ammoniak handelt, wie sie in Trink- und Brauchwassern schwerlich jemals vorkommen, kann man sich des von Fleck (2. Ber. d. chem. Zentralst. f. öffentl. Gesundheitswesen S. 5) angegebenen Verfahrens bedienen, welches darauf beruht, daß der in ammoniakhaltigem Wasser durch Zusatz alkalischer Kaliumquecksilberjodidlösung entstehende Niederschlag von Dimercuriammoniumjodid ($Hg_2NJ + H_2O$) mit Hilfe von Natriumthiosulfat in Lösung gebracht und das gelöste Quecksilber durch Titrieren mit Schwefelleberlösung bestimmt wird.

Ebenfalls nur bei der Untersuchung stark ammoniakhaltiger Wasser kommt die alkalimetrische Bestimmung des unter Zusatz von Natriumcarbonat abdestillierten Ammoniaks oder die Überführung des durch Destillation isolierten Ammoniaks in Platinsalmiak mit darauffolgendem Glühen und Wägen des hierbei erhaltenen metallischen Platins zur Anwendung.

13. Albuminoid- und Proteid-Ammoniak.

Die die natürlichen Wasser verunreinigenden, stickstoffhaltigen organischen Stoffe sind verschiedenen Ursprunges; so können durch den menschlichen Harn bzw. durch den Harn der pflanzen- und fleischfressenden Tiere, Harnstoff, Hippursäure und Harnsäure, ferner durch Exkremente und durch die Fäulnis der Eiweißstoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Indol, Scatol usw. hineingelangen. Um sich über die Menge der verunreinigenden, stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu orientieren, kann man die sogenannte Albuminoid-Ammoniak-Bestimmung vornehmen[1]), das heißt, man destilliert eine gemessene Wasserprobe mit stark alkalischer Kaliummanganatlösung und bestimmt hierauf den Ammoniakgehalt des Destillates. Über die Mengen der verunreinigenden,

[1]) J. Alfred Wanklyn and Ern. Th. Chapman, Water-Analysis, London (Deutsch von H. Borckert); Tiemann - Gärtner, Untersuchung der Wasser, 4. Aufl., S. 263.

in Lösung und Schwebe befindlichen stickstoffhaltigen organischen Stoffe kann man sich auf einfachere Weise einen Anhaltspunkt verschaffen, indem man sie in saurer Lösung mit Kaliumpersulfat oxydiert und darauf die Menge des abgespaltenen Ammoniaks, mit Umgehung der Destillation, in der Flüssigkeit selbst durch Farbenvergleich bestimmt: Bestimmung des Proteid-Ammoniaks (L. W. Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 290; 1902 und Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 440; 1914). Es handelt sich bei diesen Bestimmungen wohlverstanden nicht darum, die eigentliche Menge der im Wasser vorhandenen, stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu bestimmen — einen solchen Rückschluß erlauben diese Verfahren nicht —, aber die hierbei gewonnenen Ergebnisse können als Index für die stickstoffhaltigen organischen Stoffe dienen. — Im folgenden sollen beide Verfahren eingehender beschrieben werden:

Albuminoid-Ammoniak. Man verbindet die Bestimmung des albuminoiden Ammoniaks zweckmäßig mit der Bestimmung des im Wasser vorhandenen, fertig gebildeten (anorganischen) Ammoniaks durch Destillation nach Miller. Man braucht außer den Reagenzien, die zur Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks bereits angegeben wurden, noch eine alkalische Kalium(per)manganatlösung, welche nach folgender Vorschrift bereitet wird:

100 g reines, käufliches Kaliumhydroxyd und 4 g krystallisiertes Kaliumpermanganat werden in $^1/_2$ Liter destilliertem Wasser gelöst und die Lösung in einem großen Erlenmeyer-Kochkolben $^1/_4$ Stunde lang lebhaft gekocht. Etwa vorhandene Spuren von Ammoniak oder stickstoffhaltigen organischen Stoffen werden dadurch ausgetrieben bzw. zerstört. Man läßt nun die Flüssigkeit an einem ammoniakfreien Orte erkalten, füllt mit ammoniakfreiem destillierten Wasser zu $^1/_2$ Liter auf und bewahrt die Lösung in einer Flasche mit gut schließendem paraffinierten Korkstöpsel auf. Die so erhaltene Lösung enthält neben Kaliumpermanganat auch etwas Kaliummanganat.

Zur Ausführung der Bestimmung wird eine etwas über 1 l fassende tubulierte Retorte, deren Tubus mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschließbar ist, derart mit einem Kühler verbunden, daß der Retortenhals etwas schräg nach aufwärts, der Kühler aber schräg nach abwärts gerichtet ist. Hierdurch wird ein etwaiges Überspritzen der Flüssigkeit beim Destillieren vermieden. Der Retortenhals ist am Ende im stumpfen Winkel abwärts gebogen und derart verjüngt, daß er gerade so weit ist als das Kühlrohr des Kühlers. Der Retortenhals wird mit dem Kühlrohr durch ein Stückchen ausgekochten schwarzen Kautschukschlauch verbunden. Beim Verbinden achte man darauf, daß das Ende des Retortenhalses an dem Kühlrohr anliege, so daß der Dampf mit dem Kautschuk möglichst wenig in Berührung kommt. Man läßt nun 500 ccm des zu prüfenden Wassers durch den Tubus in die Retorte fließen. Sollte das Wasser saure Beschaffenheit haben, so müßte ihm etwas frisch geglühtes Natriumcarbonat zugesetzt werden, um das fertig gebildete Ammoniak frei zu machen. Für gewöhnlich ist ein solcher Zusatz nicht nötig, da die Trink- und Brauchwasser in der

Regel kohlensaure alkalische Erden enthalten. Man destilliert nun so schnell als möglich, indem man die Retorte unmittelbar oder über ein Junghahnsches Asbestluftbad mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Das Destillat wird in zwei Anteilen von 100 zu 100 ccm in Arzneiflaschen von etwa 150 ccm Inhalt aufgefangen und, sobald die zweiten 100 ccm abdestilliert sind, die Destillation für einige Augenblicke unterbrochen. Die zwei Flaschen enthalten die gesamte Menge des fertig gebildeten Ammoniaks, welches in den zum Versuche angewandten 500 ccm Wasser vorhanden war; es kann nach dem schon beschriebenen colorimetrischen Verfahren mit Neßlerscher Reagens bestimmt werden.

Man läßt nun etwas abkühlen, entfernt von der Retorte den Glasstöpsel und gießt unter gelindem Umschütteln der Retorte durch einen sorgfältig gereinigten Glastrichter 50 ccm der stark alkalischen Kaliummanganatlösung in die Flüssigkeit. Hierauf schließt man die Retorte wieder, setzt die Destillation fort und fängt je 100 ccm in 2 Flaschen auf. Dieses Destillat enthält nun das aus den stickstoffhaltigen organischen Stoffe gebildete Ammoniak, das ebenfalls colorimetrisch mit Hilfe von Neßlers Reagens bestimmt ist.

Proteid-Ammoniak. Zur Bestimmung des Proteid-Ammoniaks benötigt man reines, namentlich von Ammoniumpersulfat freies Kaliumpersulfat. — Das käufliche Kaliumpersulfat ist meist mit bedeutenderen Mengen Ammoniumpersulfat verunreinigt und deshalb erst einer Reinigung zu unterziehen. Zu diesem Zwecke werden 15 g des Präparates zu Pulver zerrieben und sodann unter Hinzufügung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm warmen (50—60°) Wassers gelöst. Die Lösung wird durch einen kleinen Wattebausch geseiht und auf einige Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in einem Glastrichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei Zimmerwärmegrad im Exsiccator getrocknet. Sollte das Salz noch nicht ammoniakfrei sein, so ist das Reinigen zu wiederholen. — Das reine Kaliumpersulfat wird zu feinem Pulver zerrieben vorrätig gehalten; im trockenen Zustande ist es unveränderlich.

Die zur Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks zu benutzenden Reagenzien sind dieselben wie die zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der natürlichen Wasser empfohlenen.

Die Proteid-Ammoniakbestimmung selbst wird in folgender Weise vorgenommen:

Man gibt in eine Kochflasche 100 ccm Untersuchungswasser, säuert mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an und streut in die Flüssigkeit nach Augenmaß 0,05 g reines, zu feinem Pulver zerriebenes Kaliumpersulfat; sollte die Flüssigkeit nicht sauer sein, so wird noch 1 Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Die Flasche wird eine Viertelstunde lang auf dem Dampfbade erwärmt, dann die Flüssigkeit auf Zimmerwärmegrad abgekühlt und tropfenweise mit 5 ccm gemischtem Reagens (S. 544) versetzt. Zu einer zweiten Probe von 100 ccm Untersuchungswasser werden auch 1 (2) Tropfen Schwefelsäure, 5 ccm gemischtes Reagens und 0,05 g Kaliumpersulfat hinzu-

gefügt, endlich in diese Flüssigkeit so viel Ammoniumchloridlösung (1 ccm = 0,1 mg NH_3) geträufelt, bis Farbengleichheit erreicht ist. So viele Kubikzentimeter Ammoniumchloridlösung hierzu verbraucht wurden, ebensoviele Milligramme beträgt die Menge des Proteidammoniaks, bezogen auf 1000 ccm Untersuchungswasser.

Für die Bestimmung des Proteidammoniaks könnten sich dünnwandige, etwa 200 ccm fassende Kochflaschen, von der aus Fig. 8 ersichtlichen Form bewähren. Diese Flaschen können nämlich mit Verwendung eines entsprechend weiten Ringes bequem so tief in das Wasserbad eingesetzt werden, daß der Wasserdampf den ganzen unteren Teil der Flasche bestreicht. Um den Farbenvergleich auszuführen, wird dann eine zweite Flasche mit Untersuchungswasser usw. beschickt und dann ohne Umfüllen der Flüssigkeit in ein anderes Gefäß der Farbenvergleich in den Kochflaschen selbst vorgenommen. Kochflaschen angegebener Form könnten auch bei anderen analytischen Arbeiten vorteilhaft benutzt werden, wo ein stetiges Erwärmen auf 100° erwünscht ist. Auch läßt es sich in diesen Flaschen sehr gut titrieren, da der Farbenumschlag schärfer beobachtet werden kann als z. B. im Erlenmeyerkolben.

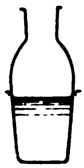


Fig. 8. Bestimmung von Proteidammoniak.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Versetzen der Vergleichsflüssigkeit mit Schwefelsäure und Kaliumpersulfat nicht umgangen werden darf, da sonst das in den Reagenzien fast immer, wenn auch nur in Spuren, enthaltene Ammoniak bedeutende Fehler verursacht, welche vollständig ausgemerzt werden, wenn man die angegebene Arbeitsart einhält. Selbstverständlich wird auf diese Weise das im Wasser enthaltene Proteid-Ammoniak unabhängig von dem im untersuchten Wasser allenfalls enthaltenen Ammoniak bestimmt, da doch als Vergleichsflüssigkeit dasselbe Wasser verwendet wurde.

Die Proteid-Ammoniakbestimmung kann besonders bei der Untersuchung von Trinkwasser angewendet werden; man kann im allgemeinen darauf rechnen, daß etwa die Hälfte des gebundenen Stickstoffs zur Bestimmung gelangt.

Für stark trübes Schmutzwasser und gefärbte Wasser ist die Albuminoid-Ammoniakbestimmung geeigneter. Mit filtriertem (und nötigenfalls verdünntem) Wasser kann zwar in den meisten Fällen die Proteid-Ammoniakbestimmung ausgeführt werden, jedoch beziehen sich dann die gefundenen Werte nur auf die gelösten, stickstoffhaltigen Stoffe, da die schwebenden durch das Filtrieren entfernt wurden.

Mit der Proteid-Ammoniakbestimmung können im Wasser die geringsten Mengen tierischer Stoffe sicher nachgewiesen werden. Gelangt z. B. zu 100 l Wasser 1 ccm Harn, so wird man auch noch nach einigen Wochen im Liter ca. 0,1 mg Proteid-Ammoniak finden.

Das allgemein bekannte Verfahren von Kjeldahl und dessen Abarten kommen bei Trink- und Brauchwasseranalysen kaum in Betracht; um so wichtiger sind diese Verfahren bei der Untersuchung gewisser Abwässer.

14. Eisen.

[Ferro-Ion.]

Das Eisen ist im Wasser gewöhnlich als Ferrohydrocarbonat bzw. als Ferro-Ion [Fe˙˙] enthalten; beim Stehen an der Luft setzt es sich als unlösliches braunrotes Ferrihydroxyd ab. Man hat deshalb bei der Prüfung eines Wassers auf Eisen zunächst zu beobachten, ob sich das letztere nicht schon in Form von Flocken abgeschieden hat. In solchem Falle kann man den gelbbraunen Bodensatz auf einem Filter sammeln, mit heißer, eisenfreier Salzsäure behandeln und nach dem Verdünnen mit Kaliumferrocyanid (Blaufärbung) oder Kaliumsulfocyanat (Rotfärbung) auf Eisen prüfen.

Ist das Eisen im Wasser noch gelöst enthalten, so geschieht der qualitative Nachweis desselben durch die Zugabe von einigen Kubikzentimetern Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak zu 100 ccm Wasser. Enthalten diese 100 ccm Wasser 0,1 mg Ferro-Eisen, so färbt sich die Flüssigkeit kräftig braun; die Reaktion ist aber auch noch wahrnehmbar, wenn 100 ccm Wasser nur 0,01 mg Eisen enthalten. Um sicher zu gehen, daß nicht etwa vorhandene Blei- oder Kupferspuren die Reaktion verursachen, versetzt man die braune Flüssigkeit mit einer Messerspitze (etwa 0,5 g) reiner Weinsäure; verschwindet die Farbe, so ist Eisen sicher nachgewiesen, im entgegengesetzten Falle wäre Blei oder Kupfer zugegen. Eine stark verdünnte Ferro- oder Ferri-Salzlösung wird von Schwefelwasserstoff, wenn gleichzeitig viel Ammoniumchlorid und Ammoniak hinzugefügt wird, nach einigem Stehen bläulichgrün gefärbt; diese Reaktion ist für Eisen kennzeichnend, kann also zum Nachweise des Eisens im Wasser benutzt werden: Man säuert eine Wasserprobe von 100 ccm mit etwa 10 ccm Salzsäure (10%) an, fügt dann einige Kubikzentimeter Schwefelwasserstoffwasser (oder einige Tropfen Natriumsulfidlösung, s. w. u.) und reichlich Ammoniak hinzu.

Als Sulfidlösung läßt sich auch frisch bereitetes Schwefelammonium, besonders vorteilhaft aber die von Klut als Reagens empfohlene, sich nicht gelbfärbende Natriumsulfidlösung verwenden [1]). Das krystallisierte Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9\,H_2O$) bzw. dessen Lösung, hat in hohem Maße die Eigenschaft, den Stöpsel der Aufbewahrungsflasche fest einzukitten. Um diesem Übelstande abzuhelfen, öffnet man gleich nach Empfang des Präparates die Flasche und bestreicht den Glasstöpsel mit Ceresinsalbe (1 T. Ceresin, 3—4 T. gelbes Vaselin). Hierdurch erreicht man, daß der Glasstöpsel nie einkittet, und da die Ceresinsalbe einen luftdichten Verschluß bewirkt, so bleibt das Präparat die längste Zeit hindurch unverändert. Die Natriumsulfidlösung verwendet man in der von Klut angegebenen Stärke (1 : 10); die Lösung wird in mit geschmolzenem Paraffin getränkten Korkstöpseln verschlossenen Fläschchen aufbewahrt [2]). — Beim Prüfen auf Ferro-Eisen nimmt man auf 100 ccm Untersuchungswasser 2—3 Tropfen der 10%igen Lösung.

---

[1]) Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, 3. Aufl., S. 77.

[2]) L. W. Winkler empfiehlt zur Darstellung der Natriumsulfidlösung folgende erprobte Vorschrift (Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, I, 218; 1916): Es werden 5 g

Bei dieser Gelegenheit möge noch erwähnt werden, daß die empfindlichste Reaktion des Ferrieisens mit Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) zweckmäßig wie folgt ausgeführt werden kann:

Man mischt 100 ccm Untersuchungswasser mit einigen Tropfen Ammoniak, wobei das sich bildende Ferrohydroxyd äußerst rasch durch den im Wasser gelösten Sauerstoff zu Ferrihydroxyd oxydiert wird; eigene Versuche zeigten, daß die Oxydation in etwa einer Minute quantitativ vollendet ist. Dann säuert man die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure an und fügt reichlich Kaliumsulfocyanatlösung hinzu. Beim Reagieren an Ort und Stelle benutzt man eine 20%ige Kaliumsulfocyanatlösung mit 1%igem Ammoniak bereitet, ferner verdünnte Salzsäure (10%). Man versetzt 100 ccm Wasser erst mit etwa 5 ccm ammoniakalischer Kaliumsulfocyanatlösung und nach 1—2 Minuten mit 5 ccm verdünnter Salzsäure; die Grenze der Sichtbarkeit liegt bei etwa 0,05 mg Eisen im Liter (Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, I, 38; 1913).

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens bedient man sich, je nachdem bemerkbare Mengen oder nur Spuren vorhanden sind, entweder des titrimetrischen Verfahrens oder der colorimetrischen Verfahren.

Um Eisen titrimetrisch zu bestimmen, wird eine größere Menge (500—1000 ccm) Wasser unter Hinzufügung von einigen Kubikzentimetern Salzsäure und 0,1—0,2 g Kaliumchlorat in einer Glasschale zur Trockne verdampft. Das Hinzufügen von Kaliumchlorat bezweckt, die organischen Stoffe zu zerstören. Wenn aus dem zu untersuchenden Wasser nach längerem Stehen sich das Eisen abgeschieden hätte, so wird zur Untersuchung die ganze Flasche Wasser verwendet. Die Raummenge des Wassers bestimmt man durch nachträgliches Ausmessen der Flasche. Die Flasche ist einige Male mit warmer Salzsäure auszuspülen, damit die an der Flaschenwandung haftenden Eisenverbindungen nicht vernachlässigt werden. Der in der Glasschale verbliebene Rückstand wird mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang am Dampfbade erwärmt um die Chloride zu zersetzen, sodann die mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit vom ungelösten Gips, Kieselsäure usw. abfiltriert und das Ungelöste mit 10—20 ccm heißem destilliertem Wasser ausgewaschen. Das in Lösung befindliche Eisen wird nun auf bekannte Weise mit eisenfreiem Zink oder Magnesium reduziert und mit $n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung titrimetrisch bestimmt.

In den meisten Fällen dürften wohl die colorimetrischen Methoden vorzuziehen sein.

$Na_2S . 9\,H_2O$ in 25 ccm dest. Wasser gelöst und die Lösung mit 25 ccm reinstem Glycerin gemengt; tags darauf wird die (von Ferrosulfidspuren) allenfalls grünlich gefärbte Lösung durch einen Wattebausch geseiht. Die Lösung kann in Tropfgläser gegeben werden, ohne befürchten zu müssen, daß der Stöpsel eingekittet wird. Die Lösung hält sich monatelang unverdorben. Bei den Proben auf Blei und Kupfer, und besonders auf Zink (s. w. u.) benutze man aber eine nicht zu alte Lösung: je älter die Lösung ist, um so leichter entstehen störende Trübungen.

Wünscht man das Eisen auf Grund der Stärke der Farbenreaktion, welche in geringe Mengen Ferrieisen enthaltenden Lösungen durch Kaliumferrocyanid oder Ammoniumrhodanat hervorgebracht werden, zu bestimmen, so muß man selbstverständlich das Ferro-Eisen vorerst durch Oxydation in Ferri-Eisen verwandeln. Dies geschieht mit Salzsäure und Kaliumchlorat, wie oben angegeben, jedoch löst man den Rückstand in diesem Falle unter Anwendung von einigen Tropfen Salzsäure in destilliertem Wasser auf 100 ccm. Sodann vergleicht man den Farbenton, welcher durch Zusatz von Kaliumferrocyanid oder Ammoniumrhodanat in dieser Flüssigkeit entsteht, mit jenen Farbentönen, welche durch eines der genannten Reagenzien in gleichen Mengen destillierten Wassers entstanden sind, denen man genau bekannte, abgestufte kleine Mengen von Ferri-Eisen hinzugefügt hat (vgl. Tiemann-Gärtners Handbuch, IV. Aufl., S. 80ff., ferner im vorliegenden Werke S. 857ff.).

Die maßanalytische Bestimmung des Gesamteisengehaltes durch Farbenvergleich mit Verwendung von Rhodansalzlösung als Reagens wird nach O. Mayer (Chem. Ztg. 36, 552; 1912) in folgender Form vorgenommen:

Als Meßflüssigkeit wird eine Lösung verwendet, die im Kubikzentimeter 0,025 mg Eisen enthält. Man löst 0,2251 g Kaliumferrisulfat $KFe(SO_4)_2 . 12 H_2O$ bzw. 0,2157 g Ammoniumferrisulfat $NH_4Fe(SO_4)_2 . 12 H_2O$ unter Zusatz von 10 ccm starker Salzsäure mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm.

„$^1/_4$ l oder je nach Eisengehalt $^1/_{10}$—1 l Wasser werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von Bromsalzsäure zur Trockne verdampft. Der aus Chloriden bestehende Rückstand wird mit je 5 ccm Salzsäure (1:4) und 10%iger Rhodansalzlösung versetzt und je nach dem Eisengehalt mit destilliertem Wasser zum Gesamtvolumen von 20—100 ccm ergänzt. In eine zweite, gleichgroße Schale läßt man zu 10 ccm der Reagenzien, nötigenfalls nach vorheriger Verdünnung mit destilliertem Wasser, aus einer Bürette so lange tropfenweise die genannte Eisenlösung zufließen, bis annähernde Farbengleichheit erreicht ist; nun bringt man diese Flüssigkeit auf das gleiche Volumen wie die in der ersten Schale befindliche und titriert mit der Eisenlösung zu Ende, bis übereinstimmende Farbentöne erzielt sind. Es empfiehlt sich, im Zweifelsfalle den Schaleninhalt in gleich hohe Zylinder zu füllen und auf weißer Unterlage zu vergleichen; bei der Durchsicht von oben wie beim Betrachten von der Seite sind dann selbst unerhebliche Differenzen in den Farbtönen noch wahrnehmbar.“ Wurden zur Bestimmung 250 ccm Untersuchungswasser genommen, so zeigt je 1 ccm verbrauchte Meßflüssigkeit 0,1 mg Fe im Liter an.

Auf eine andere Methode von Mayer (a. a. O.), wo die colorimetrische Bestimmung des Eisens mit Verwendung eines Gemisches gleicher Raumteile Äther und Amylalkohol erfolgt, sei hier verwiesen, sowie auch auf die Abhandlung „Zwei leicht ausführbare Verfahren für die Bestimmung des Eisens im Wasser an Ort und Stelle“ von Heublein (Wasser und Gas 1914, Nr. 8).

15. Mangan.

[Mangano-Ion.]

Die neueren Untersuchungen haben ergeben, daß das Mangan in natürlichen Wassern häufig vorkommt. Es ist für gewöhnlich der Begleiter des Eisens. Hygienisch sind Mangansalze unschädlich, da sie aber wie das Eisen das Gedeihen gewisser Crenothrixarten begünstigen, sind sie in technischer Beziehung unter Umständen äußerst unangenehme Bestandteile; es kann sich nämlich durch die Lebenstätigkeit erwähnter Organismen manganhaltiger Schlamm usw. in den Leitungsröhren anhäufen.

Das Mangan ist im Wasser gewöhnlich als Manganohydrocarbonat bzw. als Mangano-Ion [$Mn^{\cdot\cdot}$] enthalten und wird wie das Eisen beim Stehen des Wassers an der Luft als Manganomanganit oder Calciummanganit abgeschieden; diese Abscheidung vollzieht sich aber langsamer als beim Eisen und ist auch unvollständiger. Immerhin wird man aber bei Untersuchung einer eingesandten Wasserprobe auch den allenfalls an der Flaschenwand haftenden Niederschlag auf Mangan prüfen. In manchen Fällen könnte es auch angezeigt sein, sowohl die Menge des noch in Lösung befindlichen, als auch die schon abgeschiedene Menge des Mangans einzeln zu bestimmen.

Um Mangan nachzuweisen, benützt man die von Marshall entdeckte Reaktion, daß in saurer und heißer Lösung, in Gegenwart von Silber-Ion, durch Persulfate das Mangano-Ion zu Hypermanganat-Ion oxydiert wird (s. w. u.).

Um das Mangan in dem an der Flaschenwand haftenden Niederschlag nachzuweisen, spült man die Flasche einige Male mit warmer verdünnter Salpetersäure aus, die man mit einem Tropfen Oxalsäurelösung versetzt hat, und verdampft die Flüssigkeit in einer kleinen Glasschale zur Trockne. Im übrigen verfährt man, wie weiter unten angegeben.

Zum Nachweise des Mangans an der Entnehmungsstelle empfiehlt L. W. Winkler folgende Probe (Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 22; 1915):

Es werden 2mal 250 ccm Wasser genommen und mit je einem Tropfen sehr verdünnter Methylorangelösung (1 : 5000) versetzt. Zur ersten Wasserprobe wird 1—2 ccm Natronlauge (10%) hinzugefügt. Nach einigen Minuten werden beide Flüssigkeiten mit je 5 ccm Salzsäure (10%) angesäuert. Ist Mangan zugegen, so wird die erste Flüssigkeit sofort oder in 1—2 Minuten entfärbt.

Die Reaktion ist empfindlich; es können damit im reinen natürlichen Wasser im Liter 0,1 mg Mangan noch sicher nachgewiesen werden. Eisen stört nicht. Enthält aber das Wasser Nitrite oder in reichlicher Menge organische Stoffe, so wird hierdurch die Empfindlichkeit der Probe stark vermindert.

Um Mangan einwandfrei nachzuweisen und gleichzeitig maßanalytisch durch Farbenvergleich zu bestimmen, werden, je nachdem im Wasser bedeutendere Mengen oder nur Spuren von Mangan zugegen sind, 100—1000 ccm mit Salpetersäure angesäuert und

in einer Glasschale zur Trockne verdampft. Besonderes Gewicht ist darauf zu legen, daß die im Wasser vorhandenen Chloride vollständig zersetzt werden. Man trocknet also den Rückstand wiederholt mit Salpetersäure ein. Der Rückstand wird dann mit 1—2 ccm verdünnter Salpetersäure in 5 ccm heißem destillierten Wasser gelöst und die Lösung in eine ganz kleine Kochflasche filtriert; die Glasschale wird 3 mal mit je 5 ccm mit verdünnter Salpetersäure angesäuertem destilliertem Wasser nachgespült. Die Flüssigkeit wird nun mit 0,5—1,0 g reinem Kaliumpersulfat (vgl. S. 547) und 1—2 Tropfen (nicht mehr, sonst bräunt sich die Flüssigkeit) Silbernitratlösung (1 ccm = 1 mg Cl′) versetzt, dann $^1/_4$ Stunde lang am Dampfbade erwärmt. Die erkaltete rosenrote Flüssigkeit gießt man in ein schlankes Becherglas von 50 ccm und wäscht mit so viel Wasser nach, bis die Flüssigkeit etwa 25 ccm beträgt. In ein ganz gleiches Becherglas werden sodann 25 ccm mit verdünnter Salpetersäure angesäuertes destilliertes Wasser gegeben und aus einer engen Bürette so viel Kaliumpermanganatlösung von bekannter Stärke hineingeträufelt, bis die Flüssigkeit ebenso stark gefärbt ist wie die erste. Man verwendet zweckmäßig eine Lösung, die im Liter 0,2877 g Kaliumpermanganat enthält; 1 ccm = 0,1 mg Mangan.

Über jodometrische Bestimmung des Mangans s. die Abhandlung von Baumert und Holdefleiß (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 8, 177; 1904) und die von E. Ernyei (Chem.-Ztg. 32, 41; 1908). Vgl. auch besonders die Abhandlung von Tillmans und Mildner, Mangan im Wasser, sein Nachweis und seine Bestimmung (Journ. f. Gasbel. 57, 496, 523, 544; 1914). In dieser Abhandlung finden alle zum Nachweise und zur Bestimmung des Mangans empfohlenen Verfahren eine eingehende Besprechung.

16. Blei.

[Blei-Ion.]

Das Blei kann aus den Leitungsröhren unter gewissen Umständen in kleinen, aber in hygienischer Beziehung nicht unschädlichen Mengen ins Leitungswasser geraten. Das Blei ist im aggressive Kohlensäure enthaltenden Wasser als Bleihydrocarbonat (bzw. als $Pb^{\cdot\cdot}$) gelöst; in solchen Wässern, die keine aggressive Kohlensäure enthalten, scheint es als kolloidales Bleihydroxyd oder Bleicarbonat zugegen zu sein. Beim Stehen an der Luft, ebenso beim Kochen wird das Blei mit dem sich abscheidenden Calciumcarbonat mit abgeschieden.

Zum Nachweise von Blei in Leitungswasser empfiehlt L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 38; 1913) folgende zwei gleichzeitig auszuführende Reaktionen:

1. Man versetzt 100 ccm frisch entnommenes Leitungswasser mit 2 ccm 10%iger Essigsäure (für Wasser mit bedeutender Alkalinität ist die doppelte Menge zu nehmen), löst in der Flüssigkeit 2 g Ammoniumchlorid[1]) und tröpfelt 2—3 Tropfen Natriumsulfidlösung

[1]) Das käufliche gewöhnliche Ammoniumchlorid enthält oft Blei-, Kupfer- und Eisenspuren; man verwende das allerreinste Präparat.

hinzu. Größere Mengen Natriumsulfidlösung anzuwenden, ist nicht ratsam, da sich sonst bald fein verteilter Schwefel abscheidet, der die Reaktion stört.

2. Eine andere frisch entnommene, vollständig klare, also nur Ferroeisen und kein Ferrihydroxyd enthaltende Wasserprobe von 100 ccm wird mit 2—3 Tropfen 10%iger Kaliumcyanidlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich, wenn merkbare Mengen Eisen zugegen sind, vorübergehend blaßbräunlichgelb; diese Färbung verschwindet aber schon nach etwa einer halben Minute und die Flüssigkeit wird wieder farblos, zum Zeichen, daß die Umwandlung des Eisens zu Kaliumferrocyanid sich vollzogen hat. Sicherheitshalber wartet man nach dem Entfärben noch 2—3 Minuten, löst in der Flüssigkeit 2 g Ammoniumchlorid, fügt 5 ccm 10%iges Ammoniak und endlich 2—3 Tropfen Natriumsulfidlösung hinzu.

Ist die Flüssigkeit in beiden Fällen bräunlich, so ist Blei sicher zugegen. Bei Abwesenheit von Kupfer ist die Farbe der Flüssigkeiten nahezu gleich; bei Gegenwart von Blei und Kupfer ist die Farbe der Probe 1 kräftiger. Ist endlich kein Blei, sondern nur Kupfer zugegen, so bleibt bei Reaktion 2 die Flüssigkeit farblos. Bei Probe 1 entsteht nur in Gegenwart von größeren Mengen Zink (einige Milligramme im Liter) eine weißliche Trübung; bei Probe 2 stören auch größere Mengen Zink nicht.

Die in beschriebener Form ausgeführten Reaktionen sind etwa doppelt so empfindlich, als wenn man in gewohnter Weise in der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung, ohne Hinzufügung eines Elektrolyten, mit Schwefelwasserstoff auf Blei prüft. Bei einiger Übung läßt sich in dieser Weise noch ein Bleigehalt von 0,2 mg im Liter sicher nachweisen, wenn nur das Untersuchungswasser an und für sich nahezu farblos ist.

Die Bestimmung des Bleis kann, von Ausnahmefällen abgesehen, nur colorimetrisch erfolgen. Hat man öfter Bleinachweis oder Bleibestimmungen auszuführen, so hält man folgende Lösungen vorrätig:

a) 100 g Ammoniumchlorid werden unter Hinzufügen von 10 ccm reiner konzentrierter Essigsäure in Wasser auf 500 ccm gelöst.

b) 100 g Ammoniumchlorid werden in so viel 5%igem Ammoniak gelöst, daß die Lösung 500 ccm beträgt.

Um allenfalls vorhandene Blei- oder Kupferspuren aus Lösung a) zu entfernen, wird die in eine 1 Liter fassende Glasstöpselflasche überfüllte Lösung mit 10 Tropfen Natriumsulfidlösung versetzt. Man wirft dann ein etwa 50 qcm großes Filtrierpapierstückchen in die Flasche und läßt unter öfterem kräftigen Umschütteln, wobei sich das Papier zu Fasern verteilt, etwa eine Stunde stehen. Endlich wird filtriert oder durch einen Wattebausch geseiht. — Um aus der Lösung b) Blei-, Kupfer- oder Eisenspuren zu entfernen, wird auch diese Flüssigkeit mit 10 Tropfen Natriumsulfidlösung und nach $^1/_4$ Stunde mit 2—3 ccm gesättigter Alaunlösung versetzt. Nach einigen Stunden kann filtriert

oder geseiht werden; man achte, daß der Niederschlag nur zuletzt auf das Filter bzw. Wattebausch gelange.

Als Meßflüssigkeit benutzt man eine Bleinitratlösung; 1 ccm = 0,1 mg Pb (0,160 g zu Pulver zerriebenes und bei 100° getrocknetes Bleinitrat wird mit einigen Tropfen Essigsäure in destilliertem Wasser auf 1000 ccm gelöst).

Die maßanalytische Bestimmung durch Farbenvergleich, die mit dem Nachweis des Bleies zusammenfällt, gestaltet sich sehr einfach:

1. Man versetzt in zwei gleichen, 200 ccm fassenden schlanken Bechergläsern 100 ccm klares Untersuchungswasser und 100 ccm destilliertes Wasser mit je 10 ccm Lösung a) und 2 Tropfen Natriumsulfidlösung, träufelt dann zur letzteren Flüssigkeit aus einer engen Bürette so viel von der Bleinitratlösung, bis die Farbe der Flüssigkeiten dieselbe ist; 1 ccm verbrauchte Bleilösung = 1 mg Pb auf 1 l Wasser bezogen. — Bei Wässern mit bedeutender Carbonathärte gibt man zu der Untersuchungswasserprobe von 100 ccm außer der 10 ccm Reagensmenge a) auch noch einige Tropfen konzentrierter Essigsäure (auf je 5° Carbonathärte 1 Tropfen).

2. Die abgemessene Wasserprobe (100 ccm), die ganz klar sein muß, und ebensoviel destilliertes Wasser werden mit 2—3 Tropfen Kaliumcyanidlösung gemischt. Nach 2—3 Minuten werden zu beiden Flüssigkeiten von der Lösung b) je 10 ccm hinzugefügt, sowie auch 2 Tropfen Natriumsulfidlösung und die Bestimmung wie bei 1 ausgeführt. Sollte in diesem Falle weniger Bleilösung verbraucht worden sein als bei 1, so ist auch Kupfer zugegen; der richtige Wert ist der kleinere.

Beim Farbenvergleich stellt man die Bechergläser auf eine Milchglasplatte. Da ein ganz rohes Messen der Lösungen a) und b) genügt, wendet man der Bequemlichkeit halber als Meßgefäße statt Pipetten Arzneifläschchen von 10 ccm Inhalt an.

Die Bleibestimmung durch Farbenvergleich gewinnt an Zuverlässigkeit, wenn man anstatt destillierten Wassers als Vergleichsflüssigkeit dasselbe Untersuchungswasser in bleifreiem Zustande benutzt[1]). Kann man zu keinem bleifreien Untersuchungswasser gelangen, so verwertet man die von Frerichs (Apoth.-Ztg. 17, 884; 1902) beobachtete Eigenschaft der Watte zum Entbleien des Wassers. Man seiht vom bleihaltigen Untersuchungswasser $^1/_2$ l durch einen etwa 2 g schweren Verbandwattebausch und wiederholt das Seihen noch zwei- bis dreimal mit erneuerter Watte. Bei dem wiederholten Seihen entweicht aus dem Wasser die freie Kohlensäure, so daß das Blei, wenn man in gehöriger Menge Watte nimmt, praktisch genommen, vollständig zurückgehalten wird. Bei kohlensäurereichen Wässern empfiehlt es sich, das Wasser vor dem Seihen mit Luft kräftig zusammen zu schütteln. Das so entbleite Wasser wird dann als Vergleichsflüssigkeit benutzt.

---

[1]) Vgl. die Abhandlung von Reese und Drost: Ein einfaches und zuverlässiges Verfahren der quantitativen Bestimmung von Blei in Trinkwasser. Gesundheits-Ingenieur 37, 129; 1914.

Die Bestimmung des Bleies kann in angegebener Weise nur mit frisch aus der Leitung entnommenem Wasser vorgenommen werden. Bei einer eingesandten Wasserprobe kann man leicht in den groben Irrtum verfallen, daß man es so gut wie bleifrei findet, trotzdem es an der Entnehmungsstelle einen hohen Bleigehalt aufwies. Das im Wasser gelöste Blei wird nämlich, wenn im Wasser auch nur eine äußerst geringe, kaum sichtbare Menge von Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat usw. zur Abscheidung gelangt, größtenteils durch den Niederschlag mit abgeschieden.

17. Kupfer.

[Cupri-Ion.]

Kupferspuren können in das Wasser von Behältern, Leitungsröhren, Hähnen usw. aus Kupfer oder Messing gelangen. Das Kupfer ist in kohlensäurereichen Wässern als Hydrocarbonat (bzw. als $Cu^{\cdot\cdot}$) enthalten, sonst vielleicht als kolloidales Cuprihydroxyd oder Cupricarbonat vorhanden. Kupferspuren sind hygienisch belanglos.

Bezüglich des Nachweises und der Bestimmung des Kupfers möge folgendes bemerkt werden (L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 38; 1913 und 27, I, 544; 1914):

Die Reaktion mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung ist in Gegenwart von Ammoniumchlorid auch hier etwa doppelt so kräftig, sogar die Stärke der Reaktion ist so ziemlich dieselbe wie beim Blei. Die Grenze liegt also bei Anwendung von 100 ccm Untersuchungswasser auch beim Kupfer bei 0,2 mg im Liter. Ist im Wasser neben Kupfer nur Eisen, aber kein Blei vorhanden, so kann der Nachweis mit den angegebenen für den Nachweis des Bleis empfohlenen zwei Reaktionen erfolgen, wobei, wie schon erwähnt, die Gegenwart von Kupfer sich dadurch verrät, daß die Flüssigkeit bei Reaktion 2 farblos bleibt (S. 554). Ist neben Kupfer auch Blei zugegen, so kommt als untrüglich nur die Reaktion mit Kaliumferrocyanid in Betracht. Man prüft mit Kaliumferrocyanid gewöhnlich in mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuerter Lösung. Versuche zeigten aber, daß die Reaktion in neutraler Lösung in Gegenwart von Bicarbonaten schöner, beständiger und empfindlicher ist; besonders vorteilhaft gestaltet sich die Reaktion in Bicarbonate enthaltenden Lösungen darum, weil geringe Mengen vorhandenes Eisen die Reaktion durchaus nicht stören.

Um also Kupfer in Gegenwart von wenig Eisen und Blei nachzuweisen, löst man in 100 ccm in einem Becherglase befindlichen Untersuchungswasser etwa 0,2 g Kalium- oder Natriumbicarbonat, fügt 2—3 Tropfen 1%iger Kaliumferrocyanidlösung zu und vergleicht mit ebensoviel reinem Wasser. In Gegenwart von 1 mg Kupfer im Liter ist die Reaktion schon recht schön sichtbar; es lassen sich aber auch noch 0,5 mg nachweisen. Es möge bemerkt werden, daß die Kaliumferrocyanidlösung frisch sein soll; eine alte, gelb gewordene Lösung wirkt beim Farbenvergleich störend.

Wird die rötliche Kupferferrocyanid enthaltende Flüssigkeit mit etwas Kaliumcyanidlösung versetzt, so färbt sie sich sofort grünlichgelb, und es ist diese durch gebildetes Kaliumferricyanid bedingte grünlichgelbe Farbe noch besser sichtbar als die durch Kupferferrocyanid verursachte rötliche. Dieselbe Färbung entsteht auch, wenn man eine verdünnte ammoniakalische Kupferlösung mit etwas Kaliumferrocyanid- und darauf mit Kaliumcyanidlösung versetzt. Verfährt man aber umgekehrt, d. h. mischt man zur Kupferlösung erst Kaliumcyanidlösung und dann zu der farblosen Kaliumcuprocyanid enthaltenden Flüssigkeit Kaliumferrocyanidlösung, so bleibt die Flüssigkeit farblos.

Versetzt man die grünlichgelbe Flüssigkeit mit 2—3 Tropfen Natriumsulfidlösung, so wird sie durch Reduktion des Ferricyanides zu Ferrocyanid rasch entfärbt; ist auch Blei zugegen, so färbt sie sich vom gebildeten Bleisulfid bräunlich.

Die grünlichgelbe Farbenreaktion, welche auch in Gegenwart von Eisen, Mangan, Zink und Blei den Nachweis geringster Mengen Kupfers gestattet, kann zweckmäßig in folgender Form zur Ausführung gelangen:

Man gibt zu zwei klaren Untersuchungswasserproben von 100 ccm je 10 Tropfen (bei sehr hartem Wasser 20—30 Tropfen) Seignettesalzlösung (10%) und 2 Tropfen Ammoniak (10%). Nach 1 bis 2 Minuten mengt man zur ersten Wasserprobe 4—5 Tropfen Kaliumferrocyanid- (1%), zur zweiten 1 Tropfen Kaliumcyanidlösung (10%); endlich wird nach weiteren 1—2 Minuten zur ersten Flüssigkeit 1 Tropfen Kaliumcyanid-, zur zweiten 4—5 Tropfen Kaliumferrocyanidlösung hinzugefügt. Ist Kupfer zugegen, so färbt sich die erste Flüssigkeit bei dem Hinzumengen der Kaliumcyanidlösung sofort grünlichgelb; die zweite Flüssigkeit bleibt unverändert und dient lediglich zum Farbenvergleich [1]).

Es lassen sich in angegebener Weise in farblosem Wasser im Liter 0,2—0,3 mg Kupfer noch sicher nachweisen, auch wenn gleichzeitig 10 mg Ferroeisen zugegen sind.

Man kann auf Grundlage der angegebenen Reaktion auch die Menge des Kupfers maßanalytisch durch Farbenvergleich bestimmen. Da die grünlichgelbe Farbe durch gebildetes Ferricyanid-Ion bedingt wird ($Cu^{\cdot\cdot} = FeCy_6'''$), benutzt man als Meßflüssigkeit eine frisch bereitete Lösung, die in 100 ccm 0,1294 g K_3FeCy_6 enthält (1 ccm = 0,25 mg Cu) und führt die Bestimmung in hohen Bechergläsern (Durchmesser 5 cm) von etwa 400 ccm Inhalt mit zweimal 250 ccm Wasser und entsprechender Menge Reagenzien aus (25 Tropfen Seignettesalzlösung, 5 Tropfen Ammoniak, 10 Tropfen Kaliumferrocyanid- und 2 Tropfen Kaliumcyanidlösung). Man tröpfelt zur farblosen Flüssigkeit so viel von der Kaliumferricyanidlösung, bis Farbengleichheit erreicht ist; 1 ccm verbrauchte Lösung zeigt 1 mg Kupfer im Liter an.

---

[1]) Auch Nitrite oder Hypochlorite verursachen beim Arbeiten in ammoniakalischer Lösung gar keine Störung. Beim Stehen am Tageslichte färben sich aber, auch wenn kein Kupfer zugegen ist, beide Flüssigkeiten allmählich (etwa in einer Stunde) blaßgelblich.

Bezüglich des Nachweises und der Bestimmung geringer Kupfermengen vgl. auch die schon erwähnte Abhandlung von Reese und Drost (Gesundheits-Ingenieur 37, 129; 1914), ferner die Abhandlung: „Zwei zuverlässige Methoden der colorimetrischen Bestimmung von Blei und Kupfer im Trinkwasser“ von demselben Autoren (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 307; 1914).

18. Zink.

[Zink-Ion.]

Neuerdings sind versuchsweise auch massive Zinkröhren bzw. galvanisierte (verzinkte) Eisenröhren für Wasserleitungen in Gebrauch und scheinen immer mehr in Verwendung zu kommen, so daß in der Zukunft zinkhaltiges Leitungswasser zur Untersuchung öfter vorliegen dürfte; die Löslichkeit des Zinkes wird durch den Gehalt des Wassers an aggressiver Kohlensäure sehr begünstigt. Regenwasser, das mit zinkgedeckten Dächern und Zinkableitungsröhren in Berührung kam, enthält oft ansehnliche Mengen Zink.

Der Nachweis des Zinkes kann auf folgende Weise erfolgen (Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 44; 1916):

Es werden zweimal 100 ccm klares Untersuchungswasser genommen[1]) und beide Proben mit je 1 ccm Salzsäure (10%) und mit 1—2 ccm Schwefelwasserstoffwasser oder einem Tropfen (nicht mehr) frischer Natriumsulfidlösung (10%) versetzt; zu der einen Wasserprobe werden jetzt noch 5 ccm Ammoniumacetatlösung (15%) hinzugefügt. Enthält das Wasser im Liter

10 mg Zink: die Flüssigkeit trübt sich fast sofort
5 „ „ „ „ „ „ in etwa $^1/_2$ Minute,
2 „ „ „ „ „ „ in etwa 1 Minute.

Die Vergleichsflüssigkeit bleibt, auch wenn das Wasser im Liter gleichzeitig 10 mg Ferroeisen enthält, wenigstens 5 Minuten lang völlig klar. In Gegenwart von Ferrieisen oder nach längerem Stehen trüben sich vom zur Ausscheidung gelangenden Schwefel beide Wasserproben, auch wenn kein Zink vorhanden ist. Weniger als 2 mg Zink im Liter lassen sich auf diese Weise nicht mehr sicher nachweisen; auch bei 2 mg ist die Trübung schon sehr schwach.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Zinkspuren, auch neben Blei oder Kupfer, s. Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 38; 1913.

f) Bestimmung der gelösten Gase.

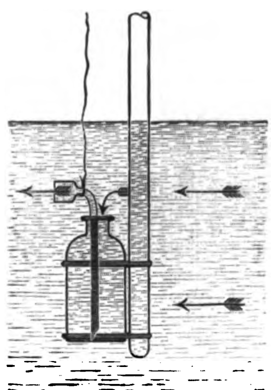
Fast jedes natürliche Wasser enthält gasförmige Kohlensäure, ferner Luft, also Stickstoff- und Sauerstoffgas gelöst. Grundwasser enthalten zuweilen in geringer Menge Schwefelwasserstoff.

---

[1]) Ist das Untersuchungswasser trübe, so muß es vorher filtriert werden. Bevor man aber das Filtrieren vornimmt, sättigt man die Wasserprobe mit Kohlendioxyd, um beim Filtrieren sicher keinen Zinkverlust zu erleiden.

Methan kommt in gewöhnlichen natürlichen Wassern nur ausnahmsweise und in geringer Menge vor; manches artesische Wasser dagegen ist mit Methan übersättigt, so daß aus dem Brunnen mit dem Wasser auch gleichzeitig Methan ausströmt.

Es ist besonders zu betonen, daß sich auf den Gasgehalt der natürlichen Wasser nur dann richtig schließen läßt, wenn man das Wasser sogleich in der zur Bestimmung dienenden Flasche auffängt, ferner dafür Sorge trägt, daß das anfänglich in die Flasche gelangte, mit Luft in Berührung gewesene Wasser nicht darin verbleibt. Bei der Untersuchung von Leitungswasser gestaltet sich die Sache am einfachsten, indem man das Wasser durch eine bis zum Boden reichende dünne Glasröhre einige Minuten durch die Flasche strömen läßt. Zur Untersuchung des Wassers eines Saugbrunnens wird vorerst etwa 10 Minuten lang Wasser geschöpft, sodann die Ausflußröhre mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, in dessen Bohrung gleichfalls eine bis zum Boden der Flasche reichende Glasröhre gesteckt wird. Hierauf wird noch wenigstens fünf Minuten hindurch Wasser gepumpt, so daß sich das Wasser in der Flasche sicher erneuert. Zur Untersuchung von fließendem Wasser wird in die an einer Stange befestigte Flasche eine etwas weitere, gebogene Glasröhre gesetzt und darauf die Flasche bis zur gewünschten Tiefe in das Wasser gesenkt (Fig. 9); nach einer Viertelstunde kann mit Sicherheit angenommen werden, daß sich das Wasser in der Flasche erneuert hat. Die Flasche wird erst nach dem Entfernen der Glasröhre aus dem Wasser gehoben. Um stehendes Wasser zu sammeln, wird in die an der Stange befestigte Flasche ein dünnes Bleirohr oder ein Asphaltkautschukrohr, welchem eine kurze Glasröhre angesetzt ist, gesteckt und so zur gewünschten Tiefe untergetaucht. Die Röhre wird mit einer kleinen Handpumpe verbunden und etwa zehnmal so viel Wasser gepumpt, als der Inhalt der Flasche beträgt. Die größte Genauigkeit wird dadurch erreicht, daß man am Halse der Flasche einen federnden Deckel anbringt, so daß nach dem Entfernen der Röhre die Flasche durch Zuklappen des Deckels automatisch abgeschlossen wird. Ist die Möglichkeit vorhanden, so bestimmt man den Gasgehalt an Ort und Stelle. Ist dies nicht ausführbar, so verwendet man zum Sammeln des Wassers Flaschen mit Glasstöpseln; beim Verschluß der Flasche ist darauf zu achten, daß keine Luftblasen darin verbleiben; ferner wird der Stöpsel mit einer dünnen Gummiplatte oder mit Pergamentpapier verbunden (Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 532; 1901).


Fig. 9. Wasserentnahme.

Als Sammelgefäße eignen sich auch sehr gut Glasflaschen, welche mit Glasstöpsel und übergreifender Glaskappe, beide gut eingeschliffen,

versehen sind [1]). Nachdem die Flasche auf angegebene Weise gefüllt wurde, wird auch die Glaskappe mit Wasser gefüllt und auf die Flasche gestülpt. Man kann auch die in der Zeitschrift für angewandte Chemie 25, II, 1563; 1912 beschriebene „Sauerstoff-Flasche" benützen.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure wurde schon S. 530 erörtert; die Bestimmungsverfahren der übrigen gelösten Gase, namentlich des Stickstoffs, Sauerstoffs und Methans, ferner die des Schwefelwasserstoffs werden hier abgehandelt werden.

1. Stickstoff, Sauerstoff, Methan.

Die Bestimmung der in den natürlichen Wassern gelösten Luftgase, also die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs und atmosphärischen Stickstoffs [2]) kann dadurch ausgeführt werden, daß man die gelösten Gase durch im Wasser selbst entwickeltes Kohlendioxyd austreibt und sie über Natronlauge sammelt (L. W. Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 523; 1901 und Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 29, 126; 1915). Die Menge des Sauerstoffgases erfährt man am genauesten durch jodometrische Bestimmung (s. S. 568). Im ausgetriebenen Gasgemenge bestimmt man das Sauerstoffgas am einfachsten durch Absorption mit alkalischer Pyrogallol- oder Hydrosulfitlösung. Die im Wasser gelösten Gase Sauerstoff und Stickstoff werden mit Kohlendioxyd auf folgende Weise ausgetrieben:

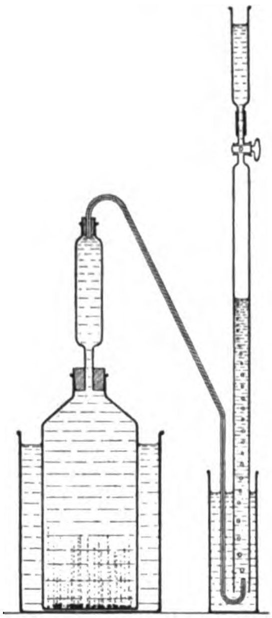


Fig. 10. Bestimmung gelöster Gase in Wasser.

In eine Glasstöpselflasche von etwa 500 ccm, deren Raummenge bis zum Glasstöpsel bestimmt wurde, streut man 10 g grobkörnigen, von feinem Staube durch Sieben gereinigten weißen Marmor. Auf den Marmor wird nun wenig mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; nach 1—2 Minuten anhaltender Gasentwicklung wird die Flüssigkeit vom Marmor abgegossen. Zweck dieses Vorgehens ist, den Marmor gleichmäßig zu befeuchten. Das zu untersuchende Wasser wird nun auf geeignete Weise längere Zeit durch die Flasche geleitet, bis es sich jedenfalls in der Flasche erneuert hat (S. 559). Die verschlossene Flasche wird ins Laboratorium gebracht, hier geöffnet, dann der aus der Fig. 10 ersichtliche, 20 ccm fassende Aufsatz eingesetzt. Man drückt den Gummi-

[1]) Farnsteiner-Buttenberg-Korn, Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser, S. 34.

[2]) Unter atmosphärischem Stickstoff verstehen wir den aus Luft dargestellten Argon usw. enthaltenden Stickstoff.

stöpsel so weit in den Flaschenhals, daß das Wasser in der Mitte der etwa 8 mm weiten Röhre des Aufsatzes zu stehen komme. In der Flasche darf natürlich keine Luftblase zurückbleiben; sollte es in der Flasche an Wasser mangeln, so fügt man erst 2—3 ccm starke (luftfreie) Calciumchloridlösung hinzu. Man stellt jetzt die Flasche in ein großes starkes Becherglas (oder in ein Blechgefäß) und füllt den Aufsatz bis zum Halse mit rauchender Salzsäure; auf die Salzsäure werden 1—2 ccm Wasser geschichtet. Die Gasentwicklung beginnt erst nach einigen Minuten, so daß Zeit bleibt, den schon vorbereiteten, mit einer dickwandigen, sehr engen Gasleitungsröhre versehenen Gummistöpsel in den Hals des ganz vollen Aufsatzes einzusetzen, sowie auch die mit 20%iger Natronlauge gefüllte, etwa 40 cm lange und 1 cm weite Meßröhre auf das Ende des Gasleitungsrohres zu stellen. Beim Einsetzen der Gasleitungsröhre achte man, daß sie sich mit Wasser ganz fülle, also in ihr keine Luftblasen verbleiben. Das in sehr kleinen Bläschen sich entwickelnde Kohlendioxydgas reißt die in der Flüssigkeit gelösten Gase mit und überführt sie in die Meßröhre. Ist das Untersuchungswasser eiskalt, so ist die Gasentwicklung zu träge, ist es warm (über 20°), so ist die Gasentwicklung zu stürmisch. Eben deshalb gießt man in das große Becherglas, je nachdem, warmes oder kaltes Wasser, um die Geschwindigkeit der Gasentwicklung zu regeln. Die Menge der vorgeschriebenen rauchenden Salzsäure (20 ccm) ist so bemessen, daß die Gasentwicklung bei 15° am regelmäßigsten erfolgt. Nach etwa 30 Minuten ist der Versuch beendet. Um die Absorption des Kohlendioxydes vollständig zu gestalten, öffnet man zeitweilig auf kurze Zeit den Hahn der Meßröhre, damit in diese aus der daran befestigten Trichterröhre etwas frische Lauge einfließen kann.

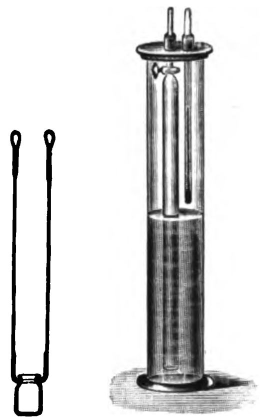


Fig. 11 a u. b. Gasmessung.

Um die Menge des Gases möglichst einfach bestimmen zu können, wird fürs erste mit einem an Draht gebundenen Fläschchen (Fig. 11 a) die Meßröhre aus der Lauge gehoben und für einige Minuten in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gestellt, damit die schwere Flüssigkeit möglichst ausfließt. Sodann stellt man die Meßröhre wieder unter Anwendung des Fläschchens in einen Glaszylinder von genügender Höhe. In den Glaszylinder wird so viel Wasser geschüttet, daß es 1—2 mm höher steht als im Meßrohre. Die Meßröhre erhält einen Deckel aus Pappe, durch welchen auch ein Thermometer eingeführt wird (Fig. 11 b). Nach etwa 20 Minuten werden die Raummenge des Gases und der Thermometer- und Barometerstand abgelesen und auf Normal-Volum reduziert.

Behufs Erleichterung der Reduktion auf das Normalvolum dient die Tafel XVII auf folgenden Seiten. Multipliziert man die beobachtete

Tafel

B.	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°
mm	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,
690	8426	8385	8345	8303	8261	8219	8176	8133	8089	8045
691	8439	8398	8357	8315	8274	8231	8188	8145	8101	8057
692	8451	8410	8369	8328	8286	8243	8200	8157	8113	8069
693	8464	8422	8382	8340	8298	8255	8212	8169	8125	8081
694	8476	8435	8394	8352	8310	8267	8224	8181	8137	8093
695	8488	8447	8406	8365	8323	8280	8237	8193	8149	8105
696	8501	8460	8419	8377	8335	8292	8249	8205	8161	8117
697	8513	8472	8431	8389	8347	8304	8261	8218	8173	8129
698	8526	8484	8443	8401	8359	8316	8273	8230	8185	8141
699	8538	8497	8456	8414	8372	8329	8285	8242	8198	8153
700	8551	8509	8468	8426	8384	8341	8297	8254	8210	8165
701	8563	8522	8480	8438	8396	8353	8310	8266	8222	8177
702	8576	8534	8493	8451	8408	8365	8322	8278	8234	8189
703	8588	8546	8505	8463	8421	8378	8334	8290	8246	8201
704	8601	8559	8518	8475	8433	8390	8346	8302	8258	8213
705	8613	8571	8530	8488	8445	8402	8358	8315	8270	8225
706	8625	8584	8542	8500	8457	8414	8370	8327	8282	8237
707	8638	8596	8555	8512	8470	8426	8383	8339	8294	8249
708	8650	8608	8567	8524	8482	8439	8395	8351	8306	8261
709	8663	8621	8579	8537	8494	8451	8407	8363	8318	8273
710	8675	8633	8592	8549	8507	8463	8419	8375	8331	8285
711	8688	8646	8604	8561	8519	8475	8431	8387	8343	8297
712	8700	8658	8616	8574	8531	8488	8443	8400	8355	8309
713	8712	8670	8629	8586	8543	8500	8456	8412	8367	8322
714	8725	8683	8641	8598	8556	8512	8468	8424	8379	8334
715	8737	8695	8653	8611	8568	8524	8480	8436	8391	8346
716	8750	8708	8666	8623	8580	8536	8492	8448	8403	8358
717	8762	8720	8678	8635	8592	8549	8504	8460	8415	8370
718	8775	8732	8690	8647	8605	8561	8516	8472	8427	8382
719	8787	8745	8703	8660	8617	8573	8529	8484	8439	8394
720	8800	8757	8715	8672	8629	8585	8541	8497	8452	8406
721	8812	8770	8727	8684	8641	8597	8553	8509	8464	8418
722	8824	8782	8740	8697	8654	8610	8565	8521	8476	8430
723	8837	8794	8752	8709	8666	8622	8577	8533	8488	8442
724	8849	8807	8765	8721	8678	8634	8589	8545	8500	8454
725	8862	8819	8777	8734	8690	8646	8602	8557	8512	8466
726	8874	8832	8789	8746	8703	8659	8614	8569	8524	8478
727	8887	8844	8802	8758	8715	8671	8626	8582	8536	8490
728	8899	8857	8814	8770	8727	8683	8638	8594	8549	8503
729	8912	8870	8827	8783	8740	8696	8651	8606	8561	8515
730	8925	8883	8840	8796	8752	8709	8664	8619	8574	8528

XVII.

B.	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°
mm	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,
730	8925	8883	8840	8796	8752	8709	8664	8619	8574	8528
731	8938	8895	8852	8809	8765	8721	8676	8631	8586	8540
732	8950	8907	8864	8821	8777	8733	8688	8643	8598	8552
733	8963	8920	8877	8833	8789	8745	8700	8655	8610	8564
734	8975	8932	8889	8846	8801	8757	8713	8666	8622	8576
735	8988	8944	8901	8858	8814	8770	8725	8680	8634	8588
736	9000	8957	8914	8870	8826	8782	8737	8692	8646	8600
737	9012	8970	8926	8882	8838	8794	8749	8704	8658	8612
738	9025	8982	8938	8895	8850	8806	8761	8716	8670	8624
739	9037	8994	8951	8907	8863	8818	8773	8728	8682	8636
740	9050	9007	8963	8919	8875	8831	8786	8740	8694	8648
741	9062	9019	8976	8932	8887	8843	8798	8753	8707	8660
742	9075	9032	8988	8944	8899	8855	8810	8765	8719	8672
743	9087	9044	9000	8956	8912	8867	8822	8777	8731	8684
744	9100	9056	9013	8969	8924	8880	8834	8789	8743	8696
745	9112	9069	9025	8981	8936	8892	8847	8801	8755	8708
746	9125	9081	9037	8993	8948	8904	8859	8813	8767	8721
747	9137	9093	9050	9005	8961	8916	8871	8825	8779	8733
748	9149	9106	9062	9018	8973	8928	8883	8838	8791	8745
749	9162	9118	9074	9030	8985	8941	8895	8850	8803	8757
750	9174	9131	9087	9042	8998	8953	8907	8862	8815	8769
751	9187	9143	9099	9055	9010	8965	8920	8874	8828	8781
752	9199	9155	9111	9067	9022	8977	8932	8886	8840	8793
753	9212	9168	9124	9079	9034	8990	8944	8898	8852	8805
754	9224	9180	9136	9092	9047	9002	8956	8910	8864	8817
755	9237	9193	9148	9104	9059	9014	8968	8922	8876	8829
756	9249	9205	9161	9116	9071	9026	8980	8935	8888	8841
757	9261	9217	9173	9128	9083	9038	8993	8947	8900	8853
758	9274	9230	9185	9141	9096	9051	9005	8959	8912	8865
759	9286	9242	9198	9153	9108	9063	9017	8971	8924	8877
760	9299	9255	9210	9165	9120	9075	9029	8983	8936	8889
761	9311	9267	9223	9178	9132	9087	9041	8995	8948	8901
762	9324	9279	9235	9190	9145	9100	9054	9007	8961	8913
763	9336	9292	9247	9202	9157	9112	9066	9019	8973	8925
764	9349	9304	9260	9215	9169	9124	9078	9032	8985	8937
765	9361	9317	9272	9227	9181	9136	9090	9044	8997	8949
766	9373	9329	9284	9239	9194	9148	9102	9056	9009	8962
767	9386	9341	9297	9252	9206	9161	9114	9068	9021	8974
768	9398	9354	9309	9264	9218	9173	9127	9080	9033	8986
769	9410	9366	9322	9276	9230	9185	9139	9092	9045	8998
770	9423	9379	9334	9289	9243	9197	9151	9104	9057	9010

Raummenge mit dem aus der Tafel entnommenen entsprechenden Werte, so ergibt sich unmittelbar das Normalvolum des trockenen Gases, da bei der Berechnung der in der Tafel angeführten Werte die Reduktion des Barometerstandes auf 0° (unter Annahme, daß der Wärmegrad des Quecksilbers und die des Gases dieselbe ist) sowie die Tension des Wasserdampfes in Betracht gezogen wurde. Vor dem Entnehmen der einzelnen Zahlen aus der Tafel werden sowohl der Druck als auch der Wärmegrad abgerundet, das heißt Werte unter einer halben Einheit werden vernachlässigt, Werte über eine halbe Einheit für eine ganze Einheit genommen; 0,5 mm Druckunterschied verursachen jedoch bei 10 ccm Gas (ungefähr so viel Gas erhält man aus 500 ccm bei Zimmerwärmegrad mit Luft gesättigtem Wasser) nur 0,007 ccm und 0,5° Wärmegradunterschied 0,028 ccm Differenz, welche Werte schon innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen.

Nachdem man auf diese Weise die im Wasser gelöste Menge des atmosphärischen Stickstoffs und Sauerstoffs erhielt, ist noch der Sauerstoffgehalt des Gasgemenges zu bestimmen. Dies kann mit genügender Genauigkeit durch Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung geschehen.

Zu diesem Zweck wird das Meßrohr aus dem Glaszylinder gehoben, in ein mit Wasser gefülltes höheres Becherglas gesetzt, sodann die Trichterröhre wieder an der Meßröhre befestigt und in dieselbe 1 g Pyrogallol gegeben, auf welches man 10 ccm starke Natronlauge schüttet, wonach man die Flüssigkeit rasch mit einigen Kubikzentimetern Wasser überschichtet. Wären in der engen Verbindungsröhre Luftblasen zurückgeblieben, so lassen sich diese mit einem Stückchen Messingdraht leicht entfernen. Der Hahn der Meßröhre wird nun durch rasches Umdrehen von Zeit zu Zeit auf einen Augenblick geöffnet, damit die alkalische Pyrogallollösung ruckweise in die Meßröhre gelangt; das Ganze wird derart ausgeführt, daß der letzte Anteil der Pyrogallollösung nach etwa 5 Minuten in die Meßröhre gelangt. Die an der Oberfläche gebräunte Lösung wird in der Trichterröhre gelassen. Nach dem Entfernen der Trichterröhre wird die Meßröhre in dem mit Wasser gefüllten Becherglas langsam gehoben, damit die dunkelfarbige, schwere Flüssigkeit möglichst vollständig ausfließe und durch Wasser ersetzt werde. Die dunkle Flüssigkeit aus der Meßröhre durch Spülen mit Wasser von oben aus vollständig zu entfernen, ist nicht zu empfehlen, da dabei aus dem Spülwasser gelöste Luft austritt. Endlich wird die Meßröhre in den hohen Zylinder zurückgestellt, der Wasserstand ausgeglichen, die Raummenge des Gases nach 20 Minuten abgelesen und auf das Normalvolum reduziert. Die Volumabnahme entspricht der Sauerstoffmenge.

Man kann zum Absorbieren des Sauerstoffs auch 10 ccm einer 20%igen alkalischen hydroschwefligsauren Natriumlösung verwenden (S. 290 und 567). Mit dieser Lösung arbeitet man reinlicher als mit der alkalischen Pyrogallollösung, jedoch wird der Sauerstoff langsamer absorbiert. Die Bereitung der Hydrosulfitlösung ist weiter unten angegeben.

Auf den Luftgehalt der rauchenden Salzsäure braucht man bei gewöhnlichen Bestimmungen keine Rücksicht zu nehmen; ebenso kann

auch die Raummenge des Marmors vernachlässigt werden. Bei genaueren Messungen sind auch diese in Betracht zu ziehen; 10 g Marmor nehmen eine Raummenge von 3,6 ccm ein. Aus 1000 ccm bei Zimmerwärmegrad mit Luft gesättigter $38\,^0/_0$iger Salzsäure wurden durch Auskochen 9,58 ccm Stickstoff und 4,17 ccm Sauerstoffgas erhalten, so daß die der 20 ccm Salzsäure entsprechende Verbesserung 0,192 ccm Stickstoff und 0,083 ccm Sauerstoff beträgt.

Man kann natürlich auch so verfahren, daß man nicht den Sauerstoffgehalt des aus dem Wasser erhaltenen Gases bestimmt, sondern die Sauerstoffbestimmung auf jodometrischem Wege (S. 568) mit einer anderen Wasserprobe ausführt.

Enthält das Wasser größere Mengen Methan, so ist das nach Absorption des Sauerstoffs in der Meßröhre verbliebene Gas entzündlich. Um das Methan quantitativ zu bestimmen, treibt man das im Wasser gelöste Gas aus anderen 500 ccm in angegebener Weise mit Kohlendioxyd aus und leitet die das Methan mit sich führende Kohlendioxyd in einen kleinen, mit Quecksilber gefüllten Gasometer, in dem sich zur Absorption des Kohlendioxydes 25 ccm $50\,^0/_0$iger Kalilauge befinden. Das erhaltene Gas wird dann eudiometrisch untersucht.

Wünscht man die Untersuchung auf gelöste Luftgase an der Entnahmestelle auszuführen, was jedenfalls das beste ist, so empfiehlt L. W. Winkler folgende Versuchsanordnung (Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 366; 1915):

Die Wasserprobe wird in einer ausgemessenen Flasche von etwa 250 ccm gesammelt. Bevor man die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser beschickt, werden 5 g grobkörniger, mit Salzsäure angeätzter Marmor in die Flasche gegeben. Es möge auch hier nicht unerwähnt bleiben, daß man das Untersuchungswasser so lange durch die Flasche leiten muß, bis es sich darin sicher erneuert hat, also das anfänglich in die Flasche gelangte, mit Luft in Berührung gewesene, durch Gasaustausch veränderte Wasser verdrängt wurde.

Zum Sammeln der Luftgase wird eine kleine, etwa 1 cm weite, in $^1/_{10}$ ccm geteilte Gasmeßröhre *a* (Fig. 12) benutzt, die bis zur glockenförmigen Erweiterung 10 ccm faßt [1]). Die Gasmeßröhre wird in den $10\,^0/_0$ige Natronlauge enthaltenden, etwa 2,5 cm weiten und 20 cm langen Aufsatz *b* gestellt und durch Saugen bis über den Hahn mit Lauge gefüllt. In diesem Aufsatze soll die Lauge bis an das Ende des dickwandigen Glasstöpsels reichen, es darf also im verjüngten Teile des Aufsatzes sich nirgends eine Luftblase befinden. — Es empfiehlt sich, in der $10\,^0/_0$igen Natronlauge auch noch etwa $5\,^0/_0$ Seignettesalz zu lösen, damit die während des Versuches in die Meßröhre gelangende

[1]) Man versäume nicht, die Meßröhre auf ihre Richtigkeit zu prüfen: Man füllt die Röhre mit destilliertem Wasser und verschließt das glockenförmige Ende mit einem Stöpsel, in den ein Glashahn eingepaßt ist. Vorerst läßt man so viel Wasser ausfließen, daß die Wassersäule in der Meßröhre genau bis zu dem 0-Punkte (s. Fig. 12a) reicht, und fängt dann die abgelassenen Wasseranteile in einem Fläschchen auf, in welchem sie zur Wägung gelangen.

geringe Menge Calciumchloridlösung keine Trübung verursacht, also das Ablesen mit voller Schärfe vorgenommen werden kann.

Nachdem man den Aufsatz in beschriebener Weise vorbereitet hat, wird in den Hals der regelrecht mit Wasser beschickten Flasche, in welchem sich auch die 5 g Marmor befinden, ein 10 ccm fassendes, mit Schliff versehenes Glasgefäß (s. Fig. 13) mit einem guten Korke eingesetzt, wobei zu beachten ist, daß keine Luftblase in der Flasche verbleibt; dies läßt sich erzielen, wenn die Flasche gehörig voll ist und der Korkstopfen vor dem Einsetzen durch Eintauchen in Wasser befeuchtet

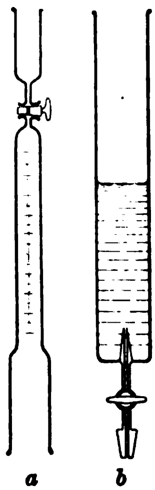


Fig. 12. Luftgasebestimmung im Wasser.

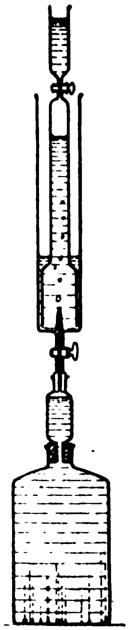


Fig. 13. Luftgasebestimmung im Wasser.

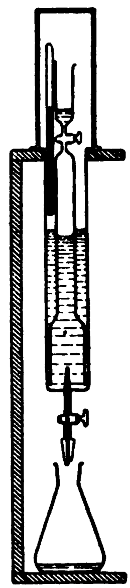


Fig. 14. Gasmessungs-Vorrichtung.

wird. Man drückt den Korkstopfen so tief in den Flaschenhals, daß die Oberfläche der Wassersäule eben über dem Stopfen sichtbar wird. Man kann auch einen Gummistopfen nehmen, in diesem Falle ist es aber angezeigt, das kleine Glasgefäß mit einer Klemme zu fassen und an einem Ständer zu befestigen, wogegen bei Benutzung des weniger federnden Korkstopfen der Ständer überflüssig ist.

Das kleine Glasgefäß wird nun bis zum Schliffe mit annähernd $25^0/_0$iger Salzsäure gefüllt; ist das Wasser eiskalt, so nimmt man rauchende Salzsäure von etwa $38^0/_0$ Gehalt. Auf die Salzsäure wird so viel destilliertes Wasser geschichtet, daß das kleine Glasgefäß bis zum Überlaufen gefüllt sei, dann wird, ohne zu säumen, der in beschriebener Weise vorbereitete Aufsatz eingepaßt und der Glashahn des

Aufsatzes sofort geöffnet. Die Kohlendioxydentwicklung beginnt nach einigen Minuten und nimmt an Stärke fortwährend zu; in etwa $^1/_4$ Stunde ist sie im vollen Gange, um nach einer weiteren $^1/_4$ Stunde oder in $^1/_2$ Stunde wieder nachzulassen. Nach Verlauf dieser Zeit (vom Anfange an gerechnet in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden) ist auch die letzte Spur der Luftgase aus der Wasserprobe ausgetrieben, womit der Versuch beendet ist. Nötigenfalls läßt man während des Gassammelns in die Meßröhre aus der angeschmolzenen kleinen Trichterröhre von Zeit zu Zeit etwas frische Lauge einfließen.

Um die Menge des Gases zu messen, schließt man den Hahn des Aufsatzes, nimmt den Aufsatz sogleich aus dem Schliffe und befestigt ihn an einem Ständer. Zweckmäßig benutzt man ein kleines leichtes Holzgestell, in welches der Aufsatz eingehängt wird (s. Fig. 14). Man läßt nun 1—2 ccm frische Lauge aus der Trichterröhre in die Meßröhre einfließen, um ganz sicher zu sein, daß alles Kohlendioxyd gebunden wurde. Es wird dann so viel Lauge nachgefüllt oder abgelassen, daß in der äußeren Röhre die Flüssigkeit etwas höher steht als in der inneren. An die Gasmeßröhre befestigt man ein ganz kleines Thermometer und stülpt einen Glassturz auf den vorstehenden Teil der Vorrichtung. Das Ablesen wird in $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde vorgenommen. Am genauesten kann das Ablesen dann erfolgen, wenn man so viel Lauge abläßt, daß in der äußeren Röhre die Flüssigkeit um 1—2 mm höher steht als in der inneren. Beim Ablesen benutze man ein Vergrößerungsglas von 3—4facher Vergrößerung. Gleichzeitig werden die Lufttemperatur und der Luftdruck (mit einem geprüften Aneroidbarometer) beobachtet. Man benutzt, um die Raummenge des Gases bei 0° und 760 mm Druck zu berechnen, zweckmäßig die S. 562 und 563 angegebenen Zahlen. — Genügen annähernde Werte, so wird die bei Zimmerwärmegrad und bei gewöhnlichem Luftdruck gemessene Raummenge des Gases einfach um $^1/_{10}$ verkleinert.

Hat man auf diese Weise die Gesamtmenge der in der Wasserprobe gelösten Luftgase bestimmt und wünscht man den Sauerstoffgehalt des Gasgemenges zu erfahren, so gibt man in ein Arzneifläschchen von 5 ccm Inhalt 1 g hydroschwefligsaures Natrium ($Na_2S_2O_4$), füllt das Fläschchen mit Normalnatronlauge, verschließt mit einem Korke, der in geschmolzenes Paraffin getaucht wurde und schüttelt sofort, worauf sich das Salz sehr rasch löst; schüttelt man nicht sogleich, so erhärtet das Salz am Boden des Fläschchens zu einer fast steinharten Masse, die nur sehr langsam gelöst wird[1]). Die klare Flüssigkeit wird in die Trichterröhre gegossen, dann durch plötzliches Öffnen des Hahnes auf einige Augenblicke in Anteilen von 1—2 ccm ruckweise

[1]) Wie neuere Versuche zeigten, eignet sich zum Binden des Sauerstoffs noch besser folgende Flüssigkeit: In ein Arzneifläschchen von 10 ccm wird 1 g $Na_2S_2O_4$ und 8 ccm Normalnatronlauge gegeben, mit dem paraffinierten Korke verschlossen und bis zur Lösung geschüttelt. Dann wird 0,5 g Pyrogallol, gelöst in 2 ccm Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit bindet den Sauerstoff äußerst rasch, ohne sich zu bräunen; auch für andere gasanalytische Untersuchungen ist diese Mischung besonders zu empfehlen.

in die Meßröhre gelassen; vor dem Hinzulassen jedes neuen Anteiles wartet man 1—2 Minuten. Es wird endlich in beiden Röhren die Flüssigkeit auf annähernd gleiche Höhe gebracht und nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde die Menge des gebundenen Gases, d. h. die des Sauerstoffs, abgelesen [1]).

Von der gefundenen Menge des Stickstoffs sind rund 0,10 ccm, von der des Sauerstoffs 0,05 ccm in Abzug zu bringen; diese Menge an Luftgasen war in den verwendeten 10 ccm Salzsäure gelöst.

Um zu entscheiden, ob das nach dem Binden des Sauerstoffs zurückgebliebene Gas aus Stickstoff besteht, oder aber in größerer Menge Methan enthält, füllt man in die Trichterröhre der Meßröhre reinen Isobutylalkohol und läßt durch behutsames Öffnen des Hahnes sehr langsam 3,0 ccm des Alkohols einfließen. Besteht der Gasrest aus reinem Stickstoff, so ändert sich dessen Raummenge bei Zimmerwärmegrad nicht; jede 0,1 ccm Verminderung in der Raummenge des Gasrestes entspricht einem Methangehalte von etwa 10%.

Soll im Wasser nur der gelöste Sauerstoff bestimmt werden, so eignet sich hierzu besonders das jodometrische Verfahren von L. W. Winkler (Ber. 21, 2843; 1888 und 22, 1764; 1889; Zeitschr. f. anal. Chem. 53, 668; 1914; Zeitschr. f. die Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 29, 121; 1915; Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 44; 1916). Das Wesen des Verfahrens besteht in folgendem:

Man oxydiert durch den in einer gemessenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganohydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd. Hernach gibt man zur Flüssigkeit Kaliumjodid und Salzsäure, wobei sich eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses titriert man mit Natriumthiosulfatlösung, woraus sich die Sauerstoffmenge berechnen läßt.

Zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs sind folgende Lösungen nötig:

1. Manganochloridlösung. Man löst 1 Gewichtsteil reines krystallisiertes Manganochlorid, $MnCl_2 . 4 H_2O$, in 2 Teilen destilliertem Wasser. Das Manganochlorid sei nicht mit Eisen verunreinigt; aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung scheide es höchstens Spuren von Jod aus.

2. Starke Natronlauge. Von reinstem käuflichem, namentlich nitritfreiem Natriumhydroxyd wird 1 Teil in 2 Teilen Wasser gelöst. In einem Teil der Lauge löst man etwa 20% reines pulverförmiges Kaliumjodid. Eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Probe der kaliumjodidhaltigen Natronlauge bläue Stärkelösung nicht sogleich; auch enthalte sie wenig Carbonat. Beide Lösungen werden in mit paraffinierten Korkstöpseln verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

---

[1]) Nach Beenden des Versuches muß natürlich die ausgenutzte und hydrosulfithaltige Lauge weggeschüttet und zu einem neuen Versuche der ausgewaschene Aufsatz mit frischer Lauge gefüllt werden.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 ccm fassenden Flaschen aus, deren Inhalt man genau bestimmt hat [1]). Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an; dieses einfach in die Flasche zu gießen, kann nur in dem Falle erlaubt werden, wenn das Wasser mit Luft gesättigt ist, andernfalls hat man das Wasser so lange durch die Flasche zu leiten, bis eine vollständige Erneuerung desselben anzunehmen ist (s. S. 559). Die Reagenzien sind sogleich in die Flasche einzuführen. Man benutzt hierzu mit langen engen Stielen versehene Pipetten von 1 ccm Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefäßes einsenkt. Vorerst trägt man einen (oder zwei, s. w. unten) Kubikzentimeter von der kaliumjodidhaltigen Natronlauge ein, darauf einen von der Manganosalzlösung. Man verschließt die Flasche mit der Voricht, daß keine Luftblasen in ihr zurückbleiben, was man leicht erreicht, wenn man den Stopfen durch Eintauchen in Wasser erst anfeuchtet. Die Flasche wendet man nun einige Male heftig um, um ihren Inhalt zu mischen, wobei natürlich der Stopfen festzuhalten ist. Schon nach einigen Minuten setzt sich der flockige Niederschlag ab und die Flüssigkeit wird in dem oberen Teil der Flasche fast völlig klar. Sollte die klare Flüssigkeit nicht farblos, sondern bräunlich sein, so wendet man die Flasche nochmals ruhig um. Schüttelt man die Flasche unnötigerweise längere Zeit hindurch, so verliert der Niederschlag die erwähnte flockige Beschaffenheit, wird pulverig und setzt sich dann nur langsam ab. Wenn die Zeit nicht drängt, ist es am besten, den Niederschlag vollständig absetzen zu lassen; um die Flasche von der Luft abzuschließen, taucht man sie mit dem Stopfen nach abwärts in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen und stellt darauf die Flasche samt dem Bechergläschen wieder aufrecht (Fig. 15). Für gewöhnlich genügt es aber, die Flasche einfach einige Minuten ruhig stehen zu lassen. Wenn der Niederschlag sich so weit gesetzt hat, daß der obere Teil der Flüssigkeit in der Flasche klar ist, so öffnet man dieselbe und trägt mit einer langstieligen, vorher mit Wasser angefeuchteten Pipette etwa 2,5 (bzw. 5) ccm rauchende Salzsäure ein. Zum Ansäuern können auch 5 (bzw. 10) ccm annähernd 50%ige Schwefelsäure genommen werden. Man verschließt die Flasche abermals und



Fig. 15. Sauerstoffbestimmung in Wasser.

[1]) Da man heute mit feineren Büretten arbeitet als seinerzeit, so könnte man bei der Sauerstoffbestimmung der leichteren Transportierbarkeit und der Handlichkeit halber in der Praxis, statt der bisher benutzten Flaschen, in der Zukunft getrost nur halb so große, also Flaschen von etwa 125 ccm Inhalt verwenden. Die „Sauerstoff-Flaschen" und die „Kohlensäure-Flaschen" (s. S. 530) wären dann dieselben.

mischt ihren Inhalt; der Niederschlag löst sich rasch und man erhält eine von Jod gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher das Jod in bekannter Weise mit Natriumthiosulfatlösung gemessen wird.

In der Praxis wird eine $n/_{100}$-Thiosulfatlösung am zweckmäßigsten sein; einem jeden Kubikzentimeter entsprechen 0,08 mg oder 0,0560 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck), unter der Annahme, daß das Molarvolum des Sauerstoffgases 22,39 beträgt.

Es wird hierbei nicht in Betracht gezogen, daß in den Reagenzien Spuren von Sauerstoff gelöst sind; da die Reagensmenge beiläufig nur 1 % der ganzen Flüssigkeit ausmacht, wird dadurch nur ein unbedeutender Fehler begangen. Bei Normalbestimmungen verwendet man gesättigte, also praktisch luftfreie Reagenzien; in diesem Falle muß aber auch mit Kohlensäure gesättigte luftfreie Salzsäure angewendet werden (Ber. 22, 1764; 1889).

Da Manganocarbonat dem Sauerstoff gegenüber sich indifferent verhält, so müssen wir bei solchen Wassern, welche bedeutendere Mengen Kohlensäure enthalten, die doppelte Menge (also 2 ccm) Natronlauge (von der Manganosalzlösung aber auch jetzt nur 1 ccm) anwenden.

In reinen natürlichen Wassern kann auf angegebene Weise der gelöste Sauerstoff sehr genau bestimmt werden. Enthält das Wasser aber größere Mengen organischer Stoffe, so kann dadurch etwas Jod gebunden werden, wodurch man weniger Sauerstoff findet als vorhanden. Um diesen Fehler auszumerzen, versetzt man 100 ccm destilliertes Wasser und 100 ccm zu untersuchendes Wasser mit je 0,2 g Kaliumjodid, 10 ccm $n/_{100}$-Jodlösung und 1 ccm Phosphorsäure (25 %), bestimmt endlich nach 5 Minuten mit Natriumthiosulfatlösung die Menge des Jods in beiden Flüssigkeiten. Der Unterschied der in beiden Fällen verbrauchten Natriumthiosulfatlösung gibt den Verbesserungswert bezüglich 100 ccm Wasser an.

Besonders störend ist es, wenn das zu untersuchende Wasser salpetrige Säure enthält. Ist auch nur wenig salpetrige Säure zugegen (im Liter 0,1 mg), so findet man für gewöhnlich mehr Sauerstoff als wirklich vorhanden. Die salpetrige Säure scheidet nämlich aus der angesäuerten Kaliumjodidlösung auch Jod aus; diese Menge von Jod ist aber zumeist verschwindend klein. Die eigentliche Störung verursacht das aus der salpetrigen Säure entstandene Stickoxyd, welches während des Titrierens aus der Luft Sauerstoff überträgt. Dieser Fehler läßt sich jedoch leicht umgehen, wenn man zur Sauerstoffbestimmung Natronlauge ohne Kaliumjodid verwendet. Bei Zusatz der Salzsäure wird kräftig oxydierendes Manganichlorid gebildet, welches die salpetrige Säure sofort in Salpetersäure überführt. Das Kaliumjodid wird nur nachträglich zur Flüssigkeit gegeben, wobei sich der noch in der Flüssigkeit schwimmende Niederschlag rasch löst; das ausgeschiedene Jod wird dann mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Durch das Manganichlorid wird aber nicht nur die salpetrige Säure oxydiert, sondern teilweise auch die im Wasser enthaltenen organischen

Stoffe, und zwar eigentlich auf Kosten des im Wasser ursprünglich gelöst gewesenen Sauerstoffs, so daß wir jetzt weniger Sauerstoff finden würden, kurz, es ist auch in diesem Falle eine Verbesserung nötig.

Die Ausführung des abgeänderten Verfahrens, welches in jedem Falle anzuwenden ist, wenn im Wasser mehr als Spuren von salpetriger Säure enthalten sind, ist die folgende:

Wir benutzen die eben erwähnte Natronlauge, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das oben beschriebene, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man 2—3 Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit einem Kryställchen Kaliumjodid. Die zur Verbesserung benötigte Manganichloridlösung wird nur vor dem Gebrauche bereitet, und zwar in folgender Weise: Man gibt zu 250 ccm destilliertem Wasser 1 ccm von der Manganochloridlösung und ebensoviel von der kein Kaliumjodid enthaltenden Natronlauge, fügt dann sofort 250 ccm 10%ige Salzsäure hinzu, in welcher 5 g krystallisiertes Manganochlorid gelöst wurde. Anfänglich ist die Flüssigkeit trübe und vom gebildeten Mangantetrachlorid bräunlich gefärbt, sie wird aber nach einigem Stehen völlig klar und nimmt eine rötliche Farbe an, da das Mangantetrachlorid mit dem in großem Überschuß vorhandenen Manganochlorid sich zu Manganichlorid umsetzt. Von dieser Manganichloridlösung messen wir zweimal 100 ccm ab (in besonderen Fällen auch mehr). Die ersteren 100 ccm verdünnen wir mit destilliertem Wasser auf 200 ccm, zu den anderen geben wir 100 ccm von dem zu untersuchenden Wasser. Nach dem Vermengen warten wir 2—3 Minuten, setzen dann zu beiden ein Kryställchen Kaliumjodid und messen das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Der Unterschied der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung gibt den Wert der Verbesserung für 100 ccm Wasser. Man berechnet den Wert der Verbesserung für die zur Titrierung des Sauerstoffs angewandte Wassermenge und addiert ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung. — Noch einfacher läßt sich fraglicher Verbesserungswert mit Kaliumpermanganatlösung bestimmen: Man versetzt 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und 100 ccm reines destilliertes Wasser mit je 10 ccm $n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung und säuert beide Flüssigkeiten mit je 20 ccm 10%iger Salzsäure an. Nach 2—3 Minuten gibt man nun zu beiden Flüssigkeiten Kaliumjodid und verfährt im übrigen, wie eben angegeben. — In Fällen, wo die annähernde Bestimmung des Sauerstoffs genügt, kann die Verbesserung wegbleiben.

Bezüglich der Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in verunreinigten Wassern vgl. Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 29, 121; 1915 und Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 44; 1916.

Auf Grundlage der Sauerstoffbestimmung kann man auch die Sauerstoffzehrung des Wassers untersuchen. Zu diesem Zwecke

leiten wir durch 1—2 l des zu untersuchenden Wassers $^1/_4$ Stunde lang durch Watte filtrierte Luft hindurch, um das Wasser mit Luft zu sättigen, und verteilen es dann auf ausgemessene Flaschen, die auf beschriebene Weise mit ihrem Stöpsel und mit Wasser gefüllten Bechergläschen verschlossen werden (S. 569). In einer der Flaschen wird der gelöste Sauerstoff sofort bestimmt; die übrigen werden an einen dunklen Ort von mittlerem Wärmegrad gestellt. In diesen Flaschen wird der gelöste Sauerstoff nur nach längerem Stehen (am anderen Tage, nach einigen Tagen, nach einer Woche usw.) bestimmt, wobei man in unreinem Wasser eine Abnahme des Sauerstoffs findet, da ein Teil desselben, unter Mitwirkung von Kleinlebewesen, zur Oxydation der vorhandenen organischen Stoffe verbraucht wurde. Je bedeutender die Abnahme, um so größer ist die Sauerstoffzehrung des Wassers. Bei reinem natürlichen Wasser ist die Abnahme so gering, daß sie kaum bemerkt werden kann, bei mit organischen Stoffen verunreinigten und bakterienreichen Wassern dagegen ist sie schon merkbar, bei Abwässern endlich bedeutend.

Bemerkenswert ist es, daß in manchen Wassern, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt werden, eine Zunahme des Sauerstoffs gefunden werden kann; in diesem Falle ist das Wasser reich an chlorophyllhaltigen mikroskopischen Wasserpflanzen, durch deren Lebenstätigkeit aus Kohlensäure Sauerstoff gebildet wird.

Es sollen hier einige Versuche bezüglich der Sauerstoffzehrung natürlicher Wasser angeführt werden, die durch Herrn Dr. L. Ekkert im I. chemischen Institut der Budapester Universität ausgeführt wurden. Wasser 1 ist ein reines natürliches Wasser (Leitungswasser vom 25. Okt. 1900); dasselbe wurde nicht mit Luft gesättigt. Wasser 2 ist unreines, sauerstoffarmes Brunnenwasser; dasselbe wurde vorerst mit Luft gesättigt. In 1000 ccm wurde Sauerstoff gefunden:

	Wasser 1	Wasser 2
Anfänglich	4,29 ccm	6,50 ccm
Tags darauf . . .	4,27 ccm	5,86 ccm
Nach 4 Tagen . .	4,22 ccm	5,45 ccm

Die Sauerstoffzehrung könnte auch in Graden ausgedrückt werden. So viele Kubikzentimeter von 100 ccm ursprünglich gelöstem Sauerstoff in den ersten 24 Stunden verschwinden, ebenso viele Grade beträgt die Sauerstoffzehrung des Wassers. Die Sauerstoffzehrung des Wassers 1 ist also 0,5, des Wassers 2 dagegen 9,9 Grade.

Endlich sollen noch, um Vergleiche anstellen zu können, die Löslichkeitsverhältnisse der atmosphärischen Luft und des Methans in Wasser bei verschiedenen Wärmegraden angeführt werden.

Nach den Versuchen von L. W. Winkler enthalten 1000 ccm Wasser beim Barometerstande 760 mm mit kohlensäure- und ammoniakfreier Luft gesättigt (Höhe der Wassersäule = 0), folgende auf normales Volum reduzierte bzw. in Milligrammen ausgedrückte Mengen an Gasen (1000 ccm O_2 = 1,4292 g) gelöst:

t	Sauerstoff		Stickstoff, Argon usw.	Summe	Sauerstoffgehalt d. gel. Luft in Vol.-%.
	mg	ccm	ccm	ccm	
0°	14,56	10,19	18,99	29,18	34,91
1	14,16	9,91	18,51	28,42	34,87
2	13,78	9,64	18,05	27,69	34,82
3	13,42	9,39	17,60	26,99	34,78
4	13,06	9,14	17,18	26,32	34,74
5	12,73	8,91	16,77	25,68	34,69
6	12,41	8,68	16,38	25,06	34,65
7	12,11	8,47	16,00	24,47	34,60
8	11,81	8,26	15,64	23,90	34,56
9	11,52	8,06	15,30	23,36	34,52
10	11,25	7,87	14,97	22,84	34,47
11	10,99	7,69	14,65	22,34	34,43
12	10,75	7,52	14,35	21,87	34,38
13	10,51	7,35	14,06	21,41	34,34
14	10,28	7,19	13,78	20,97	34,30
15	10,06	7,04	13,51	20,55	34,25
16	9,85	6,89	13,25	20,14	34,21
17	9,65	6,75	13,00	19,75	34,17
18	9,45	6,61	12,77	19,38	34,12
19	9,26	6,48	12,54	19,02	34,08
20	9,09	6,36	12,32	18,68	34,03
21	8,90	6,23	12,11	18,34	33,99
22	8,73	6,11	11,90	18,01	33,95
23	8,58	6,00	11,69	17,69	33,90
24	8,42	5,89	11,49	17,38	33,86
25	8,26	5,78	11,30	17,08	33,82
26	8,10	5,67	11,12	16,79	33,77
27	7,95	5,56	10,94	16,50	33,73
28	7,80	5,46	10,75	16,21	33,68
29	7,66	5,36	10,56	15,92	33,64
30	7,52	5,26	10,38	15,64	33,60

Unter denselben Verhältnissen lösen nach Versuchen von L. W. Winkler 1000 ccm Wasser bei 0° 55,30, bei 5° 47,64, bei 10° 41,27, bei 15° 36,28, bei 20° 32,33, bei 25° 29,13, bei 30° 26,48 ccm Methan (Ber. 34, 1419; 1901).

Zur Schätzung der Menge des in natürlichen Wassern gelösten Sauerstoffs kann das Chlorderivat des Hydrochinons benutzt werden, welches für photographische Zwecke als weißes krystallinisches Pulver unter dem Namen Adurol-Hauff in den Handel gelangt. Wird im Wasser etwas Adurol gelöst, dann die Flüssigkeit mit Borax alkalisch gemacht, so färbt sie sich, dem gelösten Sauerstoff entsprechend, mehr oder minder bräunlichgelb; nach einigem Stehen nimmt die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe an (L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, I, 341, 831; 1911; ebenda 26, I, 134; 1913). Dieses Verfahren der Sauerstoffschätzung, welches an Ort und Stelle ausgeführt wird, ist sowohl für den Fachmann als für den Nicht-Chemiker bestimmt.

Zur Ausführung des Versuches benutzen wir zwei farblose Fläschchen mit Glasstöpseln von 25—50 ccm Inhalt (s. w. unten). Die eine Flasche wird in entsprechender Weise mit dem zu untersuchenden Wasser

beschickt. Die andere Flasche wird mit luftgesättigter, zweifach normaler Natriumchloridlösung gefüllt; diese Lösung enthält nämlich annähernd (zwischen 10° und 20° fast genau) halb so viel Luftsauerstoff gelöst wie destilliertes Wasser. Man gibt zur Untersuchungswasserprobe und zur Vergleichsflüssigkeit je eine Messerspitze eines Salzgemisches, das aus 2 Teilen bei 100° getrocknetem Boraxpulver und aus 1 Teil bei demselben Wärmegrad getrocknetem pulverförmigen Seignettesalz besteht, dann einige Zentigramme Adurol, verschließt die ganz vollen Fläschchen mit der Vorsicht, daß keine Luftblase zurückbleibe, mengt und vergleicht nach etwa 5 Minuten die Farben.

Am zweckdienlichsten benutzt man viereckige Flaschen, z. B. geschliffene Parfümfläschchen, deren Boden ein Doppelquadrat bildet, d. h., daß die eine innere Kantenlänge des Bodens doppelt so lang ist als die andere. Wird die eine Flasche mit Untersuchungswasser (*a*), die andere (*b*) dagegen mit luftgesättigter, zweifach normaler Natriumchloridlösung von demselben Wärmegrad wie das Untersuchungswasser, gefüllt, dann die Farbenreaktion in beschriebener Weise hervorgerufen, so kann durch Farbenvergleich sofort entschieden werden, ob das Untersuchungswasser

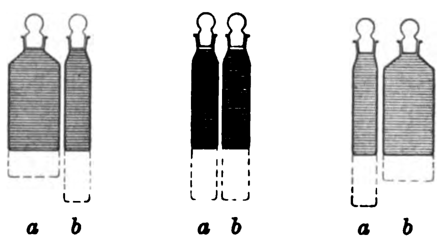


Fig. 16. Sauerstoffbestimmung im Wasser.

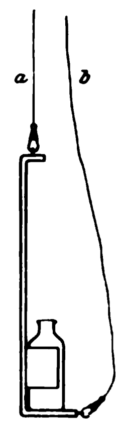


Fig. 17. Wasserprobenehmer.

mit Luftsauerstoff annähernd ganz, zur Hälfte oder zu ein Viertel gesättigt ist, je nachdem die eine Flasche zur anderen kreuzweise gestellt werden muß, oder beide Flaschen in gleicher Stellung nebeneinander gestellt werden müssen, oder die andere Flasche in Kreuzstellung kommen muß, damit die Stärke der Farbe der Flüssigkeitsschichten annähernd dieselbe sei (Fig. 16). Hat man sich in Farbenvergleichen eingeübt, so können auch zwischenliegende Werte ($^3/_4$ bezüglich $^3/_8$) geschätzt werden. Selbstverständlich kann ferner auch noch beurteilt werden, ob das Wasser weniger als zu ein Viertel gesättigt ist. Wir gelangen daher zu folgenden Abstufungen: übersättigt, annähernd gesättigt, annähernd zu $^6/_8$, $^4/_8$, $^3/_8$, $^2/_8$, $^1/_8$ gesättigt und sauerstofffrei.

Für richtige Füllung der Flasche mit Untersuchungswasser hat man auch bei der annähernden Bestimmung Sorge zu tragen, da sonst die Bestimmungen ganz wertlos werden. Um die Flasche am

einfachsten mit stehendem Wasser zu füllen, wäre folgendes Verfahren geeignet:

Man befestigt die Flasche an einem aus beigefügter Zeichnung (Fig. 17) ersichtlichen schweren Metallbügel, indem die Flasche in den angenieteten, vorne offenen und daher federnden Messingring steckt. Die Flasche wird mit gesättigter Kochsalzlösung bis zum Überlaufen gefüllt. Man läßt nun die Flasche mit der am Bügel befestigten dünnen Schnur *a* bis zur gewünschten Tiefe hinab, zieht die bisher lose Schnur *b* an und läßt *a* aus, wodurch die Vorrichtung umkippt; die schwere Salzlösung kann jetzt ausfließen, und an ihre Stelle die Flasche sich mit Untersuchungswasser füllen. Die Schnur *b* ist absichtlich seitwärts am Bügel befestigt, damit die Flasche beim Umkippen in eine etwas schräge Lage gelange; hierdurch wird erreicht, daß die Salzlösung vom Wasser schnell verdrängt wird. Wie Versuche zeigten, genügt es vollauf, die Flasche 10 Minuten lang in der Tiefe zu lassen. Beim Aufziehen werden die Schnüre wieder gewechselt, so daß die Flasche aufrecht stehend zur Oberfläche gelangt. Um sich in den Schnüren nicht zu irren, nimmt man sie von verschiedener Farbe oder Stärke; man kann auch an der Schnur *b* von Meter zu Meter Knoten binden oder statt der Schnur gleich ein Meßband nehmen, um auch die Tiefe messen zu können.

Es empfiehlt sich, die zum Füllen der Flasche des Schöpfapparates bestimmte gesättigte Kochsalzlösung mit etwas Fuchsin rot zu färben, um sich augenscheinlich überzeugen zu können, daß die Salzlösung vom Untersuchungswasser verdrängt wurde.

2. Schwefelwasserstoff.

Zum Nachweis geringer Mengen gelösten Schwefelwasserstoffes kann die Carosche Reaktion benützt werden: Man säuert 100 ccm Wasser mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (10%ig) an, streut dann in in die Flüssigkeit eine kleine Messerspitze schwefelsaures Dimethylparaphenylendiamin (Merck) und versetzt nach dem Lösen dieses Präparates die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung. In Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit infolge von Bildung von Methylenblau, nach einiger Zeit (5—30 Minuten) schön blau. Weldert und Röhlich haben die Reagenzien, anstatt sie getrennt zu verwenden, zu einem einzigen vereinigt (Emmerling, Praktikum S. 80).

Schwefelwasserstoff kommt in manchen Grundwässern vor, aber für gewöhnlich nur in so geringer Menge, daß man zu dessen Bestimmung das Verfahren Dupasquier-Fresenius nicht anwenden kann. Für unsere Zwecke eignet sich dagegen das Folgende (L. W. Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 772; 1901 und 53, 641; 1914):

Versetzt man schwefelwasserstoffhaltiges Wasser mit Seignettesalzlösung (um die Ausscheidung von Calcium- und Magnesiumcarbonat zu verhindern) und einer alkalischen Bleisalzlösung, so färbt es sich, dem Schwefelwasserstoffgehalt entsprechend, mehr oder minder bräunlich. Mengt man dann zu destilliertem Wasser die erwähnten Reagenzien

und träufelt zur Flüssigkeit eine stark verdünnte Natriumsulfidlösung von bekanntem Gehalte, bis sie ebenso stark gefärbt ist als die zu untersuchende Flüssigkeit, so ist die zu diesem Zwecke verbrauchte Sulfidlösung das Maß der Schwefelwasserstoffmenge.

Der Schwefelwasserstoffgehalt eines Wassers kann einwandfrei nur an Ort und Stelle bestimmt werden. Ferner soll die Natriumsulfidlösung möglichst erst kurz vor der Verwendung bereitet werden. Man muß also für gewöhnlich das Natriumsulfid zu Hause abwägen und die Lösung an der Untersuchungsstelle bereiten.

Als Reagens wird folgende Lösung verwendet: Man löst 10 g krystallinisches Seignettesalz, ebensoviel Ammoniumchlorid und 0,1 g Bleiacetat in so viel 5⁰/₀igem Ammoniak, daß die Lösung 100 ccm beträgt.

Um das Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9\,H_2O$) unverändert mitnehmen zu können, benutzt man ganz kleine Wägegläschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen von höchstens 1 ccm Inhalt. In diese Gläschen wird je ein trockenes Krystallbruchstück des Natriumsulfides von etwa 0,1 g genau eingewogen, dann der Stopfen vor dem endgültigen Verschlusse mit Ceresinsalbe beschmiert, wodurch ein luftdichter Verschluß gesichert wird. So verschlossen kann das Natriumsulfid wochenlang aufbewahrt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Das Natriumsulfid wird dann an der Untersuchungsstelle unter Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniak in so viel starker (1:2) ausgekochter Natriumnitratlösung gelöst, daß die Lösung 100 ccm beträgt.

Die maßanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes durch Farbenvergleich gestaltet sich wie folgt: Das zu untersuchende Wasser wird durch eine ausgemessene Glasstöpselflasche von ungefähr 100 ccm Inhalt so lange hindurchgeleitet, bis das anfänglich in die Flasche gelangte, durch Berührung mit Luft schwefelwasserstoffärmer gewordene Wasser verdrängt ist (S. 559). Man gibt nun auf den Boden der regelrecht mit Wasser beschickten Flasche mit einer langstieligen Pipette 5 ccm Reagens, verschließt die Flasche und mengt den Inhalt durch kräftiges Schütteln. Nun wird durch Lösung des mitgebrachten Natriumsulfids die Meßflüssigkeit bereitet. Zuletzt gibt man in ein Becherglas von 200 ccm 100 ccm destilliertes Wasser (oder schwefelwasserstofffreies natürliches Wasser) und 5 ccm des Reagens, schüttet den Inhalt der Flasche in ein anderes Becherglas von 200 ccm, tröpfelt dann, ohne zu säumen, unter Umschwenken zur farblosen Flüssigkeit aus einer kleinen engen Bürette so viel von der Natriumsulfidlösung, bis die Farbe beider Flüssigkeiten dieselbe ist.

Zur Überprüfung füllt man die Flasche nochmals einwandfrei mit Untersuchungswasser, fügt das Reagens hinzu, verschließt und mengt. Anderseits füllt man eine gleich große Flasche bis zum Überlaufen mit destilliertem Wasser, fügt erst das Reagens, dann die bei der Bestimmung verbrauchte Natriumsulfidlösung hinzu, indem man die Ausflußspitze der Hahnbürette in die Flüssigkeit taucht. Die mit starker Natriumnitratlösung bereitete schwere Sulfidlösung sinkt zu Boden, so daß beim Verschluß der Glasstöpsel nur farbloses Wasser verdrängt wird.

Nach dem Mengen der Flüssigkeit vergleicht man sofort die Farben. Wurde die Bestimmung richtig ausgeführt, so sind die in den Flaschen befindlichen Flüssigkeiten von gleicher bräunlicher Farbe. Man wird beobachten können, daß die Farbe der Vergleichsflüssigkeit langsam verblaßt, weil das Bleisulfid durch den gelösten Sauerstoff des destillierten Wassers oxydiert wird. Da schwefelwasserstoffhaltige Wasser in der Regel so gut wie sauerstofffrei sind, ändert sich die Farbe des Untersuchungswassers auch nach längerem Stehen kaum. Bezüglich dieses Bestimmungsverfahrens möge noch folgendes bemerkt werden:

Die Bestimmung selbst soll möglichst rasch ausgeführt werden, da die durch kolloidales Bleisulfid bräunlich gefärbten Flüssigkeiten, wie schon erwähnt, nach längerem Stehen verblassen. Das Seignettesalz und Ammoniumchlorid verhindern auch bei sehr harten Wassern die Ausscheidung von Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd. Anwesende Thiosulfate beeinflussen das Ergebnis nicht. Ist im Wasser Eisen zugegen, so verursacht auch dies keine Störung, da, wenn man versuchsweise zu einer schwefelwasserstoffhaltigen Ferrosalzlösung (1 mg Fe im Liter) Seignettesalzlösung und Ammoniak hinzufügt, die Flüssigkeit farblos bleibt. Das Seignettesalz bildet nämlich mit dem Eisen eine in verdünnter Lösung farblose komplexe Verbindung, aus welcher durch geringe Mengen von Sulfiden kein Ferrosulfid abgeschieden wird. Bei eisenreichen Wassern (einige Milligramme Fe im Liter) empfiehlt es sich immerhin, vor dem Hinzufügen des Reagens zur Wasserprobe von 100 ccm vorerst 5 ccm starke Seignettesalzlösung zuzufügen. Ist der Schwefelwasserstoffgehalt sehr gering, so wird zur Untersuchung eine größere Menge Wasser (250—500 ccm) verwendet.

Die Berechnung des Schwefelwasserstoffgehaltes des Untersuchungswassers gestaltet sich einfach: Da die Sammelflasche ausgemessen ist, ergibt sich die bei der Bestimmung benutzte Wassermenge durch Abzug der hinzugefügten Reagensmenge; ferner möge bemerkt werden, daß 1 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ 141,6 mg oder 92,26 ccm H_2S (bei 0° und 760 mm Druck) entspricht, unter der Annahme, daß das Molarvolum des Schwefelwasserstoffs 22,15 beträgt.

Bei gefärbten Wassern läßt sich der Farbenvergleich ohne weiteres nur unvollkommen vornehmen. In diesen Fällen hilft man sich dadurch, daß man eine Wasserprobe mit der angegebenen Menge des Reagens versetzt, darauf die Flüssigkeit in einer damit nur halb gefüllten Glasstöpselflasche unter öfterem Schütteln so lange (1—2 Stunden) stehen läßt, bis die durch das Bleisulfid anfänglich verursachte bräunliche Färbung vollständig verschwunden ist. Beim Ausführen der Bestimmung wird dann diese Flüssigkeit als Vergleichsflüssigkeit benutzt.

Bei gefärbten Wässern ist man aber doch oft genötigt, den gelösten Schwefelwasserstoff durch in der Flüssigkeit selbst entwickeltes Kohlendioxyd auszutreiben und das Gasgemenge durch Bromwasser zu leiten, wobei der Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die Versuchsanordnung ist eine ähnliche, wie bei der Bestimmung der Gesamtkohlensäure (S. 532), jedoch wird statt metallischem Zink in die etwa 500 cmm große Sammelflasche (am besten noch vor dem Beschicken

mit Wasser) 20 g grobkörniger weißer Marmor (Rm. 7,2 ccm) gegeben [1]). Im Laboratorium wird dann das aus der Fig. 6 (S. 532) ersichtliche Glasgefäß *b* aufgesetzt und dasselbe mit einer kleinen Waschflasche verbunden, in der sich schwefelsäurefreies Bromwasser befindet. Durch die Trichterröhre *c* werden sodann nach und nach 50 ccm 18%ige Salzsäure einfließen gelassen. Nachdem die Gasentwicklung etwa 3 Stunden lang im Gange war, wird der Versuch unterbrochen. Das Bromwasser wird auf etwa 10 ccm verdampft, endlich die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

Man kann die gebildete Schwefelsäure auch auf maßanalytischem Wege bestimmen, indem man das schwefelsäurehaltige Bromwasser in einer Glasschale auf dem Dampfbade vollständig eindampft. Hierbei verflüchtigt sich das überschüssige freie Brom, ferner die gebildete Bromwasserstoffsäure, während die Schwefelsäure zurückbleibt. Man gibt in die erkaltete Schale etwa 10 ccm destilliertes Wasser und 1 Tropfen verdünnte Silbernitratlösung, um sich von der Abwesenheit der Bromwasserstoffsäure zu überzeugen. Endlich titriert man, als Indicator 1 Tropfen Methylorangelösung benutzend, mit $n/_{10}$-Lauge; 1 ccm $n/_{10}$-Lauge = 1,11 ccm (1,70 mg) H_2S. Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 383; 1916.

g) Prüfung der Richtigkeit der Analysenergebnisse.

Wurden alle Bestandteile im Wasser bestimmt, so empfiehlt es sich, die Richtigkeit der Analysenergebnisse auch im allgemeinen zu prüfen: Man dividiert die gefundenen Mengen der Kationen und Anionen durch ihre Äquivalentgewichte, dann addiert man die Quotienten der Kationen für sich und die der Anionen ebenfalls. Die beiden Summen sollten eigentlich genau übereinstimmen, da aber auch die besten analytischen Ergebnisse mit unvermeidlichen Versuchsfehlern behaftet sind und diese Fehler sich beim Zusammenzählen nur teilweise ausgleichen, so muß ein kleiner Unterschied (1—2%) zwischen den beiden Summen nachgesehen werden (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, I, 115; 1917).

Wählen wir als Beispiel die Analyse eines schlechten Brunnenwassers. In folgenden Zahlenreihen sind die analytischen Ergebnisse, sodann die Äquivalentgewichte der in Frage kommenden Kationen und Anionen, endlich die Quotienten und deren Summen angegeben:

	In 1000 ccm Wasser	Äquivalentgewichte	Quotienten	
Calcium-Ion	119,8 mg	$^1/_2$ $Ca^{\cdot\cdot}$ = 20,0	5,99	12,19
Magnesium-Ion	32,6 „	$^1/_2$ $Mg^{\cdot\cdot}$ = 12,2	2,67	
Natrium-Ion.	42,5 „	$Na^{\cdot}$ = 23,0	1,85	
Kalium-Ion	65,6 „	$K^{\cdot}$ = 39,1	1,68	
Hydrocarbonat-Ion . .	468,5 „	HCO_3' = 61,0	7,68	12,28
Sulfat-Ion	93,0 „	$^1/_2$ SO_4'' = 48,0	1,94	
Chlorid-Ion	40,2 „	Cl' = 35,5	1,13	
Nitrat-Ion.	94,8 „	NO_3' = 62,0	1,53	

[1]) Der Marmor muß vorerst untersucht werden, ob beim Lösen desselben in Salzsäure vollständig schwefelwasserstofffreies Kohlendioxyd entwickelt wird.

Ferro-, Mangano-, Ammonium- und Nitrit-Ion kommen nur dann in Betracht, wenn sie in größerer Menge zugegen sind. Kieselsäure ist zwar in jedem Wasser vorhanden, doch ist dies bei der Prüfung der Analysenergebnisse auf ihre Richtigkeit belanglos, da bei der Bestimmung der Alkalinität die Kieselsäure auf Methylorange wirkungslos ist. Ebenso bleibt die im Wasser enthaltene freie Kohlensäure bei der Prüfung der Analysenergebnisse auf ihre Richtigkeit, unberücksichtigt.

III. Mikroskopische Untersuchung.

Zweck der mikroskopischen Untersuchung ist, zu finden, ob nicht auf unmittelbarem Wege, also durch unreine Zuflüsse oder durch ungenügende Bodenfiltration, Fäkalien, bzw. Abfälle des menschlichen Haushaltes oder ähnliche Verunreinigungen ins Wasser gelangten. Ein solches Wasser ist nicht nur widerwärtig, sondern es enthält auch oft Krankheit verursachende Keime und ist deshalb als Trinkwasser und als Brauchwasser für häusliche Zwecke jedenfalls zu verwerfen. Die mikroskopische Untersuchung des Wassers wird ausgeführt, indem man den **Bodensatz des Wassers** bei 50—500facher Vergrößerung untersucht. Ist das Wasser merklich trübe, so läßt man es in der Sammelflasche 24 Stunden stehen. Hierauf entnimmt man vom Bodensatz ein wenig, und zwar in der Weise, daß man eine unten zur Spitze ausgezogene Glasröhre oben mit dem Finger verschließt und rasch bis zum Boden eintaucht. Hierauf öffnet man die Röhre, wodurch etwas Satz in dieselbe dringt. Nun wird die Röhre mit dem Finger wieder verschlossen, behutsam aus der Flasche gezogen und von dem Inhalt je ein kleiner Tropfen auf Objektträger gebracht und mit Deckgläschen bedeckt. Ist das Wasser nur wenig getrübt, so läßt man es vorerst in der Sammelflasche sich setzen, dann wird der größte Teil behutsam abgegossen und der Rest in ein Spitzglas gegossen. Tags darauf wird vom Boden des Glases in der angegebenen Weise eine Probe entnommen.

Der Bodensatz eines nicht verunreinigten Wassers besteht hauptsächlich aus Trümmern von Mineralien. Unser Augenmerk ist jedoch bei dieser Untersuchung besonders darauf zu richten, ob nicht den Verdauungskanal passierte, durch **Galle gelb gefärbte Fleischteilchen, Eier von im Darm der Menschen oder Tiere lebenden Parasiten oder Abfälle des menschlichen Haushaltes**, so besonders **Stärkekörnchen, Woll-, Hanf-, Leinfäden oder Papierstückchen** usw. vorkommen. Näheres über die mikroskopische Untersuchung ist in Spezialwerken zu suchen, z. B. **Tiemann-Gärtner**, Untersuchung und Beurteilung der Wässer. **Ohlmüller-Spitta**, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. **Emmerling**, Praktikum der Wasseruntersuchung.

Neuerdings wird auch auf die **biologische Untersuchung** des Wassers Gewicht gelegt; derartige Untersuchungen gehören aber nicht in das Gebiet der Chemie. Als einschlägige Literatur möge erwähnt werden: **Kurt Lampert**, Das Leben der Binnengewässer, 2. Aufl., Leipzig 1910; ferner: **R. Kolkwitz** und **M. Marsson**, Grundsätze

für die biologische Beurteilung des Wassers usw. (Mitt. der k. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung zu Berlin **1902**, Heft 1). J. Wilhelmi, Kompendium der biologischen Beurteilung des Wassers, Jena 1915.

IV. Bakteriologische Untersuchung.

Der Zweck der bakteriologischen Untersuchung ist einesteils die Bestimmung der Zahl der im Wasser lebenden Bakterien und Bakterienkeime, andernteils nachzuweisen, ob das Wasser keine kranhkeitsverursachenden Bakterien (Cholera-, Typhuserreger usw.) enthält. Letzteres kann nur durch langwierige fachgemäße Untersuchungen beantwortet werden, das Zählen der Bakterien dagegen kann leicht auch im chemischen Laboratorium vorgenommen werden. — Ein anderes in das Gebiet der Bakteriologie gehöriges Untersuchungsverfahren ist die Eijkmansche Gärungsprobe, s. Klut, Untersuchung des Wassers, 3. Aufl. (1916), S. 67.

Die Zahl der entwicklungsfähigen Keime kann dadurch bestimmt werden, daß man eine abgemessene Wasserprobe in lauwarme, daher flüssige Gelatinelösung, in sogenannte Nährgelatine einimpft. Die Nährgelatine stockt beim Erkalten und bindet die Bakterien an ihrer Stelle. Die Bakterien und deren Keime vermehren sich in der Gelatine schnell und bilden, da sie sich nicht verteilen können, in einigen Tagen schon mit freiem Auge sichtbare Kolonien; durch Zusammenzählen der Kolonien erfahren wir die in der Wasserprobe ursprünglich enthaltene Zahl der entwicklungsfähigen Keime.

Mit besonderer Sorgfalt ist die zur bakteriologischen Untersuchung bestimmte Wasserprobe zu entnehmen. Als Sammelgefäß benutzt man ein Fläschchen mit Glasstöpsel; das zugestöpselte und verbundene Fläschchen wird durch längeres Erhitzen im Luftbade bei 150° sterilisiert und nur vor dem Beschicken mit Wasser geöffnet, nachher wieder sofort verschlossen. Wäre Leitungswasser zu untersuchen, so muß man es erst längere Zeit dem Hahne entströmen lassen, bevor man die Probe nimmt; mit einem Pumpbrunnen muß auch erst etwa 10 Minuten lang kräftig gepumpt werden. Mit Quellwasser oder Oberflächenwasser wird das an einen Draht gebundene Fläschchen durch einfaches Untertauchen gefüllt. Besonders wichtig ist zu wissen, daß der Bakteriengehalt des Wassers beim Stehen sich schon unter einem Tage bedeutend verändern kann. Eben deshalb wird die Wasserprobe sofort ins Laboratorium gebracht und die Untersuchung ohne Säumen in Angriff genommen. Der ursprüngliche Keimgehalt des Wassers kann auf 1—2 Tage annähernd dadurch erhalten werden, daß man das Fläschchen Wasser, in eine passende Blechbüchse verschlossen, zwischen Eis verpackt transportiert.

Eine einmalige bakteriologische Untersuchung wird selten genügen; dieselbe muß vielmehr in entsprechenden Zeiträumen (Sommer, Winter, vor und nach einer Regenperiode, bei niederem und hohem Wasserstand usw.) wiederholt werden.

Im folgenden wird die Darstellung einer zur Kultur der Wasserbakterien geeigneten Nährgelatine und deren Sterilisieren angegeben, weiter unten dann das Zählen der Bakterien, und zwar in der Weise, daß diese in jedem chemischen Laboratorium auch ohne besondere bakteriologische Einrichtung ausgeführt werden können.

Bereitung von Nährgelatine. Man schüttet auf 20 g (im Sommer auf 22 g) kleingeschnittener, feinster, trockner Gelatine, die sich in einer Kochflasche befindet, 200 ccm destilliertes Wasser und erwärmt unter fleißigem Umschwenken am Dampfbade bis zur vollständigen Lösung. Die so erhaltene Gelatinelösung ist zu klären. Zu diesem Zwecke schüttelt man frisches Hühnereiweiß mit dem gleichen Raumteile destillierten Wassers zusammen und versetzt die lauwarme Gelatinelösung mit 10 ccm dieser Eiweißlösung. Die Flüssigkeit ist jetzt am Dampfbade so lange zu erhitzen, bis das koagulierende Eiweiß sich in Flocken abgeschieden hat. Die Flüssigkeit wird durch ein größeres Faltenfilter filtriert. Die anfänglich trübe abtropfende Flüssigkeit wird so lange aufs Filter zurückgegossen, bis das Filtrat ganz klar ist; hierauf wird das Ganze in einen auf ca. 40° erwärmten Trockenkasten gestellt. Das Filtrieren der angegebenen Menge Gelatinelösung nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Das so erhaltene ziemlich saure Filtrat wird mit so viel Natronlauge versetzt, bis empfindliches blaues Lackmuspapier nur eben noch gerötet wird. Wenn man die Lösung übersättigt, so trübt sie sich nach einiger Zeit [1]).

Die fertige Nährgelatine hat man in Probierröhren zu verteilen und in diesen zu sterilisieren. Von der noch warmen Flüssigkeit wird so viel in die Probierröhren gegeben, daß sich in jeder etwa 10 ccm befinden; man achte, daß beim Einfüllen der Nährgelatine der obere Teil der Probierröhre rein bleibe. Am bequemsten und reinlichsten ist es, die flüssige Nährgelatine aus einer Hahnbürette in die Probierröhren fließen zu lassen. Die Probierröhren sind mit Watte sorgfältig zu verschließen. Die so beschickten Probierröhren werden behufs Sterilisierung in ein entsprechendes Becherglas gesetzt, an dessen Rand man einen Drahthenkel angebracht hat. Dieses Becherglas wird in ein weiteres gesenkt, auf dessen Boden sich eine Lage Stroh und einige Finger hoch Wasser befinden. Das große Becherglas wird mit einem gewölbten Deckel bedeckt, darauf erhitzt; vom Beginn des Dampfausströmens an gerechnet, wird das Wasser eine Viertelstunde hindurch in lebhaftem Kochen erhalten. Der Zweck dieses Verfahrens — des Sterilisierens — ist, die in der Gelatine enthaltenen und die an der Wand der Probierröhren und der Watte haftenden Bakterien zu töten. Da jedoch durch einmaliges Sterilisieren bei 100° die Sporen der Kleinlebewesen nicht sicher vernichtet werden, hat man das Sterilisieren in angegebener Weise am folgenden und nächstfolgenden Tage zu wiederholen. Die sterile

[1]) Wenn es sich nur darum handelt, zu entscheiden, ob das Wasser bakterienarm, bakterienreicher oder besonders bakterienreich ist, entspricht diese Nährgelatine dem Zwecke vollständig; wie Versuche zeigten, ist das Bereiten der Gelatinelösung mit Fleischwasser, das Alkalisieren, ferner der übliche Zusatz von Pepton und Kochsalz in diesem Falle ganz überflüssig.

Gelatine enthaltenden Probierröhren werden an einem kühlen Orte in einer Blechbüchse aufbewahrt, wo sie sich monatelang unverändert halten, da der Wattepfropf das Hineingelangen von Kleinlebewesen aus der Luft verhindert. War man beim Sterilisieren nicht sorgfältig genug, so kommt es vor, daß in der einen oder in der anderen Probierröhre sich Bakterienkolonien bilden. Diese nicht sterilen Proben sind selbstverständlich auszumerzen.

Das Zählen der Bakterien. Zum Züchten der Bakterien bedienen wir uns sogenannter Petrischer Glasschalen. Diese Kulturschalen werden vor allem sterilisiert. Hierzu werden die bedeckten reinen Schalen in einem Luftbade eine Stunde hindurch auf 150—160° erhitzt, wodurch die anhaftenden Bakterien sowie deren Keime sicher vernichtet werden. Dementsprechend sind auch die erkalteten Schalen steril und bleiben es auch im Innern, wenn sie fortwährend bedeckt gehalten werden. In Ermangelung eigentlicher Kulturschalen können auch gewöhnliche Krystallisierschalen von etwa 10 cm Durchmesser verwendet werden, wobei etwas größere Krystallisierschalen als Deckel dienen.

Zum Entnehmen der zu untersuchenden Wasserprobe benutzt man eine 15—20 cm lange Glasröhre von etwa 5 mm Durchmesser, die durch Ausziehen eines Endes in eine dünne Spitze zur Pipette gemacht wurde. Das dünne Ende der Pipette wird in stumpfem Winkel gebogen und vor dem Sterilisieren die Spitze abgeschmolzen, die weite Mündung dagegen mit einem Asbestpfropf verschlossen. Die Pipette wird auf dieselbe Art wie die Schalen sterilisiert.

Vom zu untersuchenden Wasser wird mit dieser Pipette eine Probe genommen. Die bakteriologische Untersuchung wird, wenn schon nicht an Ort und Stelle, immerhin mit der ganz frischen Wasserprobe vorgenommen. Um die Proben zu entnehmen, wird die dünne Spitze der Pipette abgebrochen, dann wird diese am oberen Teile gefaßt, einige Male durch eine Flamme gezogen, um die außen anhaftenden Bakterien zu zerstören. Der ausgezogene Teil der Pipette darf selbstverständlich nicht mehr mit der Hand berührt werden. Die Pipette wird jetzt in das zu untersuchende Wasser eingetaucht; sind 1—2 ccm Wasser eingedrungen und hat man die Pipette oben mit dem Finger verschlossen, so wird sie aus dem Wasser gehoben. Aus der Pipette wird nun ungesäumt in die sterilen Kulturschalen Wasser geträufelt, und zwar in die eine 1, in die andere 5 und in die dritte 10 Tropfen. Die Schalen werden nur eben während des Hineinträufelns halb offen gehalten, darauf sofort wieder bedeckt.

Die Wasserproben sind jetzt mit steriler Gelatine zu mengen. Die Gelatine muß dementsprechend flüssig sein, weswegen man die mit Gelatine beschickten Probierröhren in laues (40°) Wasser stellt. (Der Schmelzpunkt der 10%igen Nährgelatine liegt bei 32°.) Nachdem die Gelatine vollständig geschmolzen, wird der Wattepfropf entfernt, das offene Ende der Probierröhre auf einen Augenblick in eine Flamme gehalten (um die am freien Rande der Probierröhre haftenden Bakterien zu töten) und dann erst die Gelatine in die Schale gegossen. Selbstverständlich muß man auch jetzt darauf achten, daß die Schalen nur

sehr kurze Zeit offen bleiben, damit aus der Luft möglichst keine Bakterien hineinfallen. Um die Wasserprobe mit der Gelatine gleichförmig zu vermischen, wird die bedeckte Schale in der Hand derartig behutsam geschwenkt, daß die Flüssigkeit am Boden der Schale sich im Kreise bewege. Nachdem man auf dem Deckel der Schale die Zahl der Tropfen vermerkt hat, werden die Schalen auf eine wagerechte Platte gelegt, wo der Inhalt baldigst stockt. Es ist auch die Raummenge eines Tropfens aus der Pipette zu bestimmen. Dies wird einfach dadurch erreicht, daß man zählt, wieviel Tropfen auf einen Kubikzentimeter gehen. Angenommen, es wären 40 Tropfen = 1 ccm, so ist die Raummenge eines Tropfens 0,025 ccm, daher werden in der ersten Schale aus 0,025, in der zweiten aus 0,125, in der dritten aus 0,250 ccm Wasser die Bakterien gezüchtet. Nachdem der Inhalt der Schalen erstarrt ist, werden dieselben an einen Ort von mittlerer Temperatur gestellt. Unmittelbares Sonnenlicht darf die Schalen nicht treffen.

In der glashellen Gelatineschicht sieht man gewöhnlich schon nach 24—48 Stunden kleine Knötchen: die Bakterienkolonien. Wir warten nach Möglichkeit noch 1—2 Tage, damit sich die Kolonien besser entwickeln, und erst dann zählen wir sie. Wartet man zu lange, so zerfließt zumeist die Gelatine oder es wachsen die Schimmelpilzkolonien so groß, daß sie andere verdecken. Die Kolonien werden in derjenigen Schale gezählt, wo dies am besten geht. Sind die Kolonien zerstreut, so zählt man alle; zu diesem Ende werden die Schalen umgewendet. Um sich beim Zählen nicht zu irren, werden gleichzeitig die Stellen der schon gezählten Kolonien außen am Glase mit Feder und Tinte bezeichnet. Sind die Kolonien dichter, so wird mit Tinte oder mit einem Glasschreibstift der Boden der Schale außen strahlenförmig in Felder geteilt und in jedem Felde werden die Kolonien einzeln gezählt. Haben sich in den Kulturschalen viele Kolonien gebildet, so kann man nicht abwarten, bis sie groß gewachsen sind, sondern man muß sie verhältnismäßig früh zählen. Als Hilfsmittel bedient man sich einer einfachen Lupe, eines sogenannten Fadenzählers, der in der unteren Platte eine gerade einen Quadratzentimeter große Öffnung hat. Nachdem man die auf 1 qcm fallenden Kolonien am Boden der umgestürzten und auf schwarzes Glanzpapier gelegten Schale an mehreren Stellen gezählt hat, nimmt man den Mittelwert und berechnet daraus die Gesamtzahl der Kolonien. Nehmen wir z. B. an, daß in der dritten Schale, in welcher sich 10 Tropfen = 0,250 ccm Wasser befanden, auf 1 qcm Fläche sich durchschnittlich 16 Kolonien entwickelt haben. Der Durchmesser der Schale sei 10 cm; dementsprechend ist die Fläche des Bodens $r^2 \pi = 78$ qcm und die Zahl der in der Schale befindlichen Kolonien 1248. So viele Kolonien entwickelten sich aus 0,250 ccm Wasser, in 1 ccm untersuchtem Wasser sind also viermal so viel, d. h. rund 5000 Bakterien und Bakterienkeime enthalten.

Um bei der bakteriologischen Untersuchung mit mehr Sicherheit vorzugehen, empfiehlt es sich, in eine Schale nur Nährgelatine zu gießen und auch diese zu beobachten. Hat man alles richtig gemacht, so entwickeln sich in dieser Schale entweder gar keine oder nur einige wenige

Kolonien. Es ist gerecht, die Zahl der allenfalls sich hier gebildeten Kolonien in Verbesserung zu bringen.

Näheres über die bakteriologische Untersuchung ist in Spezialwerken zu suchen (vgl. S. 487).

B. Beurteilung des Wassers.

Das fade schmeckende, ungesunde Regenwasser wird nur ausnahmsweise, in Ermangelung eines besseren, getrunken; als Trinkwasser kann es nur dann geduldet werden, wenn es an reinen Flächen und in entsprechenden Zisternen gesammelt wurde.

Als Trinkwasser dient für gewöhnlich Grundwasser; das beste Trinkwasser ist Quellwasser, gutes Wasser, reines Brunnenwasser. Ist die Quelle richtig gefaßt und gedeckt, hat ferner der Brunnen die gehörige Tiefe, ist der Boden schon an und für sich nicht verunreinigt, können von außen weder durch Hineinfallen oder Zufließen, noch durch mangelhafte Bodenfiltration aus in der Nähe gelegenen Aborten, Senkgruben, Kanälen, Mist- oder Düngerhaufen, Ställen usw. Verunreinigungen ins Wasser gelangen, so ist ein solches Wasser hygienisch einwandfrei. Diesen Anforderungen wird aber ein Brunnen in einer dicht bevölkerten Gegend selten entsprechen. Sehr gutes Trinkwasser ist das Wasser artesischer Brunnen, wenn es bei gehöriger Tiefe aus gutem Untergrunde stammt, also klar, farblos oder nur wenig gefärbt, ferner auch wohlschmeckend ist, da hier von außen kaum Verunreinigungen hineingelangen können.

Als Trinkwasser oder Hausgebrauchswasser eignet sich unfiltriertes, stehendes oder fließendes Oberflächenwasser (Wasser der Teiche, Flüsse usw.) schlecht, da in dieses ungemein leicht gefährliche Verunreinigungen gelangen können, dementsprechend es also immer infektionsverdächtig ist. Wird aber ein solches Wasser durch zweckentsprechende Filtrieranlagen usw. gereinigt, so kann es hygienisch kaum mehr bemängelt werden, insofern es nachträglich nicht wieder verunreinigt wird, unter anderem z. B. durch die Röhrenleitung nicht Blei hineingelangt.

Zur hygienischen Beurteilung des Wassers verfügen wir über zwei Mittel: 1. die Untersuchung der Ortsverhältnisse, 2. die physikalische, chemische, mikroskopische und bakteriologische Untersuchung. In Ausnahmefällen kann zwar das eine oder das andere Untersuchungsverfahren genügen, für gewöhnlich aber müssen sowohl die Ortsbesichtigung als alle erwähnten Untersuchungsverfahren in Anwendung kommen, um über die Brauchbarkeit des Wassers im hygienischen Sinne ein wirklich richtiges Urteil fällen zu können. Die Gesichtspunkte, welche bei der Beurteilung des Wassers in Betracht kommen, wären hauptsächlich folgende:

1. Zur hygienischen Beurteilung eines Wassers ist eine umsichtliche Ortsbesichtigung besonders wichtig, ohne welche die im

Laboratorium ausgeführten Untersuchungen ganz wertlos werden können. Eben deshalb sollte ein genaues Studium der Ortsverhältnisse nie unterbleiben. Vgl. Klut: Die Bedeutung der Ortsbesichtigung bei der Prüfung von Wassergewinnungsanlagen. „Das Wasser" 1915, Nr. 26.

2. Tadelloses Trinkwasser ist farblos und krystallklar, ferner geruchlos und von angenehmem, erfrischendem Geschmacke; ein solches Wasser liefern reingehaltene Quellen und gute Brunnen. Bei artesischem Wasser kommt eine Färbung weniger in Betracht. Ist ein Quell- oder Brunnenwasser trübe, so ist es immer verdächtig. Es kommt aber viel darauf an, durch was die Trübung verursacht wird. Ist das Wasser durch äußerst fein zerteilten Ton oder andere Mineraltrümmer getrübt, so ist es nicht gesundheitsgefährlich, immerhin aber unappetitlich. Sollte sich aber herausstellen, daß die Trübung durch ins Wasser gelangte Verunreinigungen verursacht wird, so ist das Wasser als ekelhaft und im hohen Grade infektionsverdächtig als Trink- oder Hausgebrauchswasser unbedingt auszuschließen. Wasser, welches unangenehm riecht oder schmeckt, ist als Trinkwasser zu verwerfen; ein geringer Schwefelwasserstoffgeruch, besonders wenn derselbe beim Stehen an der Luft bald verschwindet, kann bei artesischen Wässern unbeanstandet bleiben. Wasser, welches an Bicarbonaten oder an freier Kohlensäure zu arm ist, ist zwar nicht ungesund, jedoch von weniger erfrischendem Geschmack.

3. Trinkwasser soll kühl, jedoch nicht eiskalt sein. Der Genuß eiskalten Wassers kann die Gesundheit gefährden; Wasser über 15° wird nicht gerne getrunken. Im allgemeinen soll der Wärmegrad des Quell- oder Brunnenwassers von der mittleren Ortstemperatur nur wenig abweichen, also in den verschiedenen Jahreszeiten nur wenig schwanken.

4. Der getrocknete Abdampfrückstand aus 1 l Wasser betrage möglichst nicht mehr als 500 mg. Ein bedeutenderer Abdampfrückstand wäre nur dann unbedenklich, wenn es die geologischen Verhältnisse der Gegend mit sich bringen.

5. Als Trinkwasser eignet sich am besten Wasser von mittlerer Härte (10—20°); ein sehr weiches Wasser wird den daran nicht Gewöhnten kaum munden. Sehr hartes Wasser könnte bei an solches nicht Gewöhnten vorübergehend in der Magendarmfunktion Störungen verursachen. Für Trinkwasser kann als obere Grenze für gewöhnlich 50° Härte angenommen werden. Destilliertes Wasser, Gletscherschmelzwasser und Regenwasser sind, da sie eben gar keine Härte haben, fast nicht zu trinken; ein von Salzen und Kohlensäure ganz freies Wasser ist sogar in gewissem Sinne giftig, wird aber sofort zum Trinken geeignet, wenn man darin etwas Salz (z. B. im Liter 0,5 g $NaHCO_3$) löst.

Als Hausgebrauchswasser eignet sich hartes Wasser schlecht. Gemüse, namentlich Hülsenfrüchte, können in sehr hartem Wasser nicht weichgekocht werden, beim Waschen und Baden wird übermäßig viel Seife verbraucht usw.

Für die meisten technischen Zwecke, so besonders als Kesselspeisewasser, ist weiches Wasser erwünscht. Auch die Gärungsgewerbe, ferner Gerbereien, Wäschereien usw. benötigen weiches Wasser.

Ist ein Brunnenwasser auffallend härter als das normale Wasser der Gegend, so ist dies oft ein Zeichen, daß im Boden organische Stoffe faulen, da bei diesem Prozesse unter anderem Kohlensäure und Salpetersäure gebildet werden, die dann auf die im Boden enthaltenen Mineralien lösend wirken.

6. Die Menge des Chlor-Ions ist im zum Trinken bestimmten Wasser zumeist sehr gering; sie beträgt im Liter für gewöhnlich nur Milligramme und erreicht Zentigramme nur selten. Entspringt das Wasser in der Nähe des Meeres oder aus einem Boden, der Steinsalz in sich führt, so ist selbstverständlich auch ein bedeutend höherer Chloridgehalt hygienisch belanglos. Ist jedoch das normale Wasser der Gegend chloridarm und enthält das untersuchte Brunnenwasser bedeutend mehr Chlor-Ion als das normale Wasser, so deutet dies auf Verunreinigung durch Harn oder Abfälle des menschlichen Haushaltes, was fast zur Gewißheit wird, wenn man auch auf Grund der Ortsbesichtigung dasselbe annehmen kann. Dies ist in größeren Städten meist der Fall, wo eben durch das dichte und lange Bewohnen der Boden derartig verunreinigt ist, daß der Chlor-Iongehalt der Stadtbrunnen den der Landbrunnen oft um das Vielfache überwiegt. Die Zunahme des Chloridgehaltes ist hier der Maßstab der Verunreinigung, besonders wenn auch der Abdampfrückstand bzw. die Härte und auch der Nitratgehalt entsprechend größer sind. Um sich vor Täuschungen zu bewahren, darf nicht vergessen werden, daß in die Brunnen mitunter auch absichtlich in größerer Menge Steinsalz gegeben wird, um das Wasser zu „verbessern".

7. Der Schwefelsäuregehalt der natürlichen Wasser ist für gewöhnlich gering; einige Zentigramme im Liter. Der Schwefelsäuregehalt eines guten Wassers kann aber auch im Liter 100 mg betragen. Ein hoher Schwefelsäuregehalt wäre nur dann bedenklich, wenn er nicht die Folge der geologischen Formation der Gegend wäre.

8. Wichtiger ist der Salpetersäuregehalt. Die Salpetersäure wird für gewöhnlich als Endprodukt der Oxydation der stickstoffhaltigen organischen Stoffe betrachtet. Ein geringer Salpetersäuregehalt (10--20 mg im Liter) kann nachgesehen werden, ein bedeutender schon weniger, besonders wenn das normale Wasser der Gegend nitratarm ist. — Wie schon S. 539 erwähnt, haben salpetersäurereiche Wasser für gewöhnlich auch einen hohen Kaligehalt.

9. Ammoniak und salpetrige Säure fehlen in wirklich reinem Trinkwasser ganz oder es sind nur Spuren davon vorhanden. Ammoniak oder salpetrige Säure in bedeutenderer Menge (1 mg oder mehr im Liter) lassen das Wasser als mit faulenden, stickstoffhaltigen Stoffen verunreinigt und demnach infektionsverdächtig erscheinen. Es muß jedoch betont werden, daß das Wasser mancher artesischer Brunnen trotz einem erheblichen Ammoniakgehalte als

Trinkwasser oder Hausgebrauchswasser getrost zugelassen werden kann, da in diesem Falle dem Ammoniak nicht dieselbe Bedeutung zukommt, wie z. B. im Brunnenwasser. Auch das Regenwasser enthält als normalen Bestandteil Ammoniak (1—5 mg im Liter) und Spuren von salpetriger Säure. — Es möge bemerkt werden, daß Rindfleisch, in Nitrite enthaltendem Wasser gekocht, sich schön rot färbt. (Klut, Mitteilungen aus der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung **1913**, Heft 17.)

Man muß übrigens in der Beurteilung eines Wassers, in welchem Spuren von Ammoniak gefunden werden, sehr vorsichtig sein, da bei der ungemeinen Verbreitung des Ammoniaks in der Luft der Laboratorien eine Verunreinigung der Gefäße und Flüssigkeiten mit denselben sehr leicht möglich ist.

10. Reines Quell- oder Brunnenwasser enthält nur äußerst wenig organische Stoffe; das Reduktionsvermögen (s. S. 502) reinen Quellwassers beträgt für gewöhnlich kaum 1°, reinen Brunnenwassers 1—2°. Mehrere Grade Reduktionsvermögen sind ein schlechtes Zeichen, ebenso eine nicht unbedeutende Sauerstoffzehrung (S. 571). Aber auch in diesem Falle wird man das Wasser als Trink- und Hausgebrauchswasser nur dann mit Recht ausschließen, wenn gleichzeitig stickstoffhaltige organische Stoffe vorhanden sind, was durch die Albuminoid- oder Proteidammoniakbestimmung erforscht wird.

11. Die Albuminoid- und die Proteidammoniakbestimmung scheinen unter den chemischen Untersuchungsmethoden die wichtigsten zu sein. Ammoniak und salpetrige Säure sind nicht nur im Regenwasser enthalten, sondern können auch durch Reduktion der Nitrate durch Kleinlebewesen gebildet werden; auch beim Leiten des Wassers durch Zinkröhren bzw. „galvanisierten“ Eisenröhren können Nitrate zu Nitrite reduziert werden. Hat man aber im Wasser Albuminoid- oder Proteidammoniak mehr als in Spuren nachgewiesen, so sind unveränderte oder in Fäulnis befindliche stickstoffhaltige, organische Stoffe sicher vorhanden, die fast nur tierischen Ursprungs sein können. Die Bestimmung des Albuminoidammoniaks ist umständlich und gibt nur dann zuverlässige Werte, wenn sie mit peinlicher Sorgfalt ausgeführt wird. Die Bestimmung des Proteidammoniaks gelingt dagegen leicht und sicher, weshalb sie bei Trinkwasseruntersuchungen nie umgangen werden sollte. Bezüglich dieses neueren Untersuchungsverfahrens kann vorläufig folgendes gelten:

a) Bei Untersuchung von ganz reinem natürlichen Wasser wird kein Proteidammoniak gefunden.

b) Die Menge des Proteidammoniaks kann als rohes Mass für die Verunreinigung mit stickstoffhaltigen Stoffen angenommen werden.

c) Beträgt das auf 1 l bezogene Proteidammoniak mehr als 0,1 mg, so ist das Wasser als Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus zu bemängeln; als zulässige äußerste Grenze könnte vorderhand 0,2 mg Proteidammoniak gelten.

Bezüglich des Albuminoidammoniaks könnte dasselbe gesagt werden.

Ist auch das Reduktionsvermögen bedeutend, enthält aber dabei das Wasser kein Albuminoid- oder Proteidammoniak, so ist das eben ein Zeichen, daß entweder nur organische Stoffe pflanzlichen Ursprunges zugegen sind oder daß die Verwesung organischer Stoffe tierischen Ursprunges bereits beendet ist, das Wasser also eine gewisse Selbstreinigung erfahren hat.

12. In gewöhnlichen reinen natürlichen Wassern ist Phosphorsäure höchstens in Spuren vorhanden. Die Exkremente des Menschen und der Tiere sind verhältnismäßig reich an Phosphorsäure, so daß, wenn man im Wasser Phosphorsäure in mehr als Spuren nachweisen kann, dies auf durch Exkremente verursachte Verunreinigung deutet.

13. Natürliche Wasser, die aggressive Kohlensäure und Sauerstoffgas gelöst enthalten, werden bleihaltig, wenn man sie durch Bleiröhren leitet. Wenn von Blei auf einmal auch nur äußerst geringe Mengen doch durch lange Zeit hindurch, in den Körper gelangen, so ist dies von äußerst nachteiliger Wirkung; bleihaltige Wasser sind demnach als gesundheitsschädlich zu betrachten und dürfen zu Genußzwecken nicht zugelassen werden. Da aber auch kohlensäure- und sauerstoffarmes Wasser Bleispuren zu lösen vermag, andererseits der Billigkeit und Bequemlichkeit halber als dünnere Leitungsröhren Bleirohre auch heutzutage noch vielfach gebraucht werden, so wird man Spuren von Blei zuzulassen oft genötigt sein. Enthält jedoch das Wasser im Liter einige Zehntelmilligramme Blei, so ist die Sache schon bedenklich, ist der Bleigehalt im Liter 1 mg oder noch mehr, so ist das Wasser als giftig zu bezeichnen.

Spuren von Kupfer oder Zink verleihen dem Wasser, den bisherigen Erfahrungen gemäß, keine gesundheitsschädlichen Eigenschaften; bezüglich der zulässigen Grenze fehlen noch die Angaben.

14. Eisenhaltige Wasser sind zwar nicht gesundheitsschädlich, jedoch nicht wohlschmeckend und auch unappetitlich, da sie die Eigenschaft haben, beim Stehen an der Luft sich zu trüben. Auch begünstigt der Eisengehalt das Gedeihen von „Eisenbakterien“ (Crenothrix). Eisenhaltige Wasser sind auch oft für technische Zwecke unbrauchbar. Solche Wasser lassen sich durch Enteisenung verbessern; der zulässige Eisengehalt wird im Liter gewöhnlich zu 0,3 mg angenommen. Bezüglich der Bedeutung des Mangans s. S. 552.

15. Reines Wasser enthält höchstens Spuren von Mineraltrümmern. Wenn man bei der mikroskopischen Untersuchung kleine Pflanzen, besonders aber (wenn auch unschädliche) Wassertierchen findet, so ist das Wasser als unappetitlich zum Trinken weniger geeignet, kann aber als Hausgebrauchswasser getrost zugelassen werden. Beweist aber die mikroskopische Untersuchung, daß in das Wasser Abfälle des menschlichen Haushaltes oder gar Fäkalien gelangten, so ist das Wasser als ekelhaft und infektionsverdächtig selbstverständlich vom Gebrauche als Trink- oder Hausgebrauchswasser auszuschließen.

16. Sind bei der bakteriologischen Untersuchung aus 1 ccm Wasser nur höchstens 100 Kolonien zur Entwicklung gelangt, so ist das Wasser bakterienarm; ein solches Wasser liefern aber zumeist nur gut gefaßte Quellen und sehr gute Filteranlagen. Der Bakteriengehalt der Brunnenwasser ist äußerst verschieden; die Zahl der entwicklungsfähigen Keime kann im Kubikzentimeter weniger als 100, aber auch viele Tausende betragen. Besonders bakterienreich sind die Oberflächenwasser bewohnter Gegenden.

Als Trink- und Hausgebrauchswasser sind bakterienreichere Wasser möglichst zu vermeiden, auffallend bakterienreiche Wasser auszuschließen. Sollte es dem Bakteriologen gelingen, im Wasser pathogene Bakterien nachzuweisen, so kann dasselbe als höchst gefährlich zum Trinken oder zum häuslichen Gebrauche keinesfalls Verwendung finden.

Abwässer.

Von

Professor Dr. E. Haselhoff,
Vorsteher der landw. Versuchstation in Harleshausen bei Cassel.

Die Abwässer besonders der chemischen Groß- und Kleinindustrie sind so außerordentlich verschieden, daß es kaum durchführbar erscheint, die Methoden für eine analytische Prüfung derselben in kurz gedrängter Form anzugeben.

Man kann die Abwässer einteilen in solche mit vorwiegend mineralischen Bestandteilen und in solche mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen. Die Untersuchung der Abwässer ersterer Art ist im wesentlichen dieselbe wie bei Trinkwasser, indem dabei nur der durch die betreffende Industrie bedingte abnorme Bestandteil besonders zu berücksichtigen ist. Die Abwässer mit vorwiegend stickstoffhaltigen organischen Stoffen erfordern verschiedentlich andere Untersuchungsmethoden als gewöhnliches Wasser, und diese abweichenden Methoden müssen näher besprochen werden.

Bevor ich auf die Untersuchung der Abwässer eingehe, will ich kurz vorausschicken, auf welche Bestandteile bei den verschiedenen Abwässern im wesentlichen zu achten ist, wobei ich jedoch die Bemerkung nicht unterlassen will, daß bei der Verschiedenheit der Abwässer diese Angaben auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen können.

a) Abwässer mit vorwiegend mineralischen Bestandteilen aus:

1. Steinkohlengruben: Natrium-, Baryum-, Calcium-, Strontium-Magnesiumchlorid, Ferro- und Ferrisulfat, freie Schwefelsäure.

2. Strontianitgruben: Strontium-, Calcium- und Magnesiumcarbonat bzw. -sulfat.

3. Braunsteingruben: Feiner Braunsteinschlamm mit feinen Quarzteilchen, zuweilen arsen- und kupferhaltig.

4. Salinen und Solquellen: Natrium-, Calcium-, Strontium-, Magnesiumchlorid.

5. Chlorkaliumfabriken, Salzsiedereien, Chlorkalkfabriken: Calcium-, Magnesiumchlorid und in letzterem Falle außerdem Manganchlorür.

6. Schwefelkiesgruben, Schwefelkieswäschereien, Schutthalden von Steinkohlenzechen: Freie Schwefelsäure, Ferrosulfat und bisweilen Zinksulfat.

7. Zinkblendegruben, Galmeigruben, Zinkblendepochwerken: Zinksulfat, Zinkbicarbonat.

8. Drahtziehereien: Je nach der Beizflüssigkeit: freie Schwefelsäure oder freie Salzsäure und Ferro- und Ferrisulfat oder Ferro- und Ferrichlorid.

9. Verzinkereien: Freie Salzsäure, Ferrochlorid.

10. Messinggießereien, Kupferhütten, Silberbeizereien: Freie Schwefelsäure, Kupfersulfat.

11. Nickelfabriken: Nickel, Kupfer, Zink.

12. Kiesabbränden: Je nach dem verwendeten Material die Sulfate von Eisen, Zink oder Kupfer, freie Schwefelsäure.

13. Soda- und Pottaschefabriken: Calcium-, Natriumsulfid, Natrium- und Calciumpolysulfide, Calciumchlorid, freier Kalk.

14. Schlackenhalden: Calcium-, Natriumsulfid.

15. Bleichereien: Calciumchlorid, Calciumhypochlorit, Alkalien.

16. Lederfabriken: Natriumsulfid, Natriumthiosulfat, Ätzkalk, Chromsalze, freie Säuren.

17. Gasfabriken und Kokereien: Calcium-, Ammonsulfid, Calcium- und Ammoniumrhodanid, Phenol.

18. Acetylenanlagen: Kalkhydrat.

19. Blutlaugensalzfabriken: Schwefel- und Cyanverbindungen.

20. Farbenfabriken, Färbereien: Neben Farbstoffen besonders Beizen, Zink-, Zinn-, Blei-, Kupfer- und Chromoxyd, Antimon, Arsen, Alkalien, freie Säuren.

21. Ultramarinfabriken: Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Ätznatron.

22. Galvanisierungsanstalten: Cyanverbindungen, freie Säuren, Kalk-, Magnesia-, Eisen- und Zinksalze.

23. Nitrocellulose- und Dynamitfabriken: Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalk.

24. Pikrinsäurefabriken: Pikrinsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure.

25. Superphosphatfabriken: Calciumchlorid, freie Mineralsäuren.

b) Abwässer mit vorwiegend stickstoffhaltigen organischen Stoffen.

Hierhin gehören die städtischen Abwässer, die Abgänge aus Schlachthäusern, Zucker- und Stärkefabriken, Bierbrauereien, Brennereien, Molkereien, Margarinefabriken, Konservenfabriken, Papierfabriken, Strohfutterfabriken, Wollwäschereien, Tuchfabriken, Leimsiedereien, Gerbereien, Flachsrotten, Seifenfabriken, Fett- und Ölindustrie usw.

Bei allen diesen Wässern handelt es sich besonders um die suspendierten und gelösten organischen Stoffe, um die Menge des zur Oxy-

dation dieser Stoffe notwendigen Sauerstoffs und um den Gehalt an Stickstoff in seinen verschiedenen Formen. Im einzelnen ist noch bei Bierbrauerei- und Brennereiabwässern auf Hefezellen und ferner auf Gummi und Zucker Rücksicht zu nehmen. Letztere beiden Bestandteile sind auch in den Abgängen der Stärkefabriken zu beachten. Die Abwässer aus Wollwäschereien und Tuchfabriken sind noch besonders auf Fette, Seifen und Arsen zu prüfen. Auch bei den Abwässern aus Gerbereien ist eine Prüfung auf Arsen, ferner Natriumsulfid bzw. Calciumsulfid notwendig. In den Sulfitcellulosefabriken ist die schweflige Säure nach J. H. Vogel (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 49; 1909) nicht in freiem Zustande, sondern an Zucker gebunden als glucoseschweflige Säure vorhanden, welche nicht die schädliche Wirkung der freien Säure haben soll.

Diese kurze Übersicht gibt uns ein ungefähres Bild von der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der Abwässer. Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, daß selbst in demselben Betriebe die Abwässer nicht immer von gleicher Zusammensetzung sein werden, ja daß es vorkommen kann, daß sich die Zusammensetzung der Abwässer eines Betriebes sogar innerhalb kurzer Zeiträume mehrmals ändert. Daraus folgt, wie außerordentlich wichtig es für die richtige Beurteilung eines Abwassers ist, daß die Proben desselben für die Untersuchung sachgemäß entnommen werden. In der falschen Probenahme ist viel öfter der Grund für eine unrichtige Beurteilung eines Abwassers zu suchen als in der Untersuchung selbst.

A. Probenahme[1]).

Es ist selbstverständlich, daß die für die Probenahme verwendeten Gefäße (Flaschen) und Korke rein sein müssen; Flaschen und Korke werden weiterhin noch mit dem zu untersuchenden Wasser mehrmals aus- und abgespült, bevor man die Flaschen mit dem betreffenden Wasser füllt. Für die Entnahme von Wasserproben sind Apparate verschiedener Art empfohlen (vgl. Schumacher: Gesundh.-Ing. 418, 434, 454, 1904; ferner Heyroth: Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 8, 381). Hier mögen nur zwei Vorrichtungen Erwähnung finden; einmal diejenige, welche Friedr. C. G. Müller konstruiert hat und welche einfach, dabei bequem und zuverlässig besonders zum Schöpfen von Wasserproben aus beliebiger Tiefe dienen kann; ferner der Apparat von Spitta und Imhof (Mitt. a. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorgung, Heft 6, 75; 1906), welcher insbesondere auch für große systematische Flußuntersuchungen verwendet werden kann und vor allem gestattet, gleichzeitig Proben für die chemische Untersuchung, die Feststellung des Gasgehaltes und die bakteriologische Untersuchung zu entnehmen. Müller (Forschungsber. a. d. biolog. Station zu Plön 10, 189; 1903) beschreibt seinen Apparat in folgender Weise: Der in eine 2 kg schwere

---

1) Hierbei wie bei den Untersuchungsmethoden sind die Zusätze Fowlers zu der englischen Übersetzung dieses Kapitels der vorletzten Ausgabe berücksichtigt.

Bleiplatte *A* (Fig. 1) gelötete Bügel *B* wird mittels einer Spiralfeder *E* und des Karabinerhakens *F* an einer Lotleine aufgehängt. Im Bügel kann eine Flasche *D* von 400 ccm mit Hilfe der Klemmvorrichtung *C* befestigt werden. Die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen und werden die beiden Bohrungen mit dem U-förmigen Stöpsel *H* verschlossen. Letzterer sitzt an der Kette *J*, welche nicht völlig gespannt durch die Spirale hängt und mit ihrem oberen Ende an *F* befestigt ist. Es ist einleuchtend, daß, wenn diese Vorrichtung in das Wasser hinabgelassen ist, ein kurzer Ruck an der Leine das Herausziehen des Stöpsels *H* zur Folge hat, da ja die Spiralfeder sich langzieht, ohne daß die daran hängende träge Masse gleich nachfolgt. Nach Entfernung des Stöpsels dringt aber das Wasser durch das in der einen Bohrung steckende Röhrchen *G* ein, während die Luft durch die andere Bohrung entweicht. Nach spätestens 80 Sekunden kann die Flasche gefüllt emporgezogen werden[1]).



Fig. 1. Probenehmer von Müller.

Auf eine andere von Müller konstruierte Vorrichtung für die Entnahme von Wasserproben, besonders bei Benutzung des „Tenax"-Apparates (vgl. S. 616), kann nur verwiesen werden.

Spitta und Imhof haben zwei Apparate[2]) konstruiert, die sich nach der Angabe von H. Klut bei den Untersuchungen durch die Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung gut bewährt haben. Der kleinere Apparat (Fig. 2) ist leicht transportabel, der größere Apparat (Fig. 3) besonders für die Entnahme von Wasserproben aus beliebigen Tiefen geeignet. Das Prinzip der beiden Apparate beschreiben die Verfasser wie folgt: „Taucht man ein 1 m langes Trichterrohr, dessen Trichterrohr einen Fassungsraum von ca. $1^1/_4$ l haben soll, so weit in Wasser, daß der Rand des Trichters gerade noch sich über dem Wasserspiegel befindet, so wird sich der Trichter, je nach der Weite des Rohres, langsamer oder schneller mit Wasser füllen, welches aus 1 m Tiefe stammt. Befestigt man jetzt am anderen Ende des Rohres ein Fläschchen von ca. 250 ccm Inhalt derart, daß das Trichterrohr bis nahezu auf den Boden der Flasche reicht, zwischen ihm und den Wandungen des Flaschenhalses aber noch genügend Raum bleibt, damit das Wasser eindringen kann, so muß sämtliches schließlich im Trichter sich ansammelnde Wasser das 250 ccm fassende Fläschchen durchspült haben."

Für die Untersuchung sind in jedem Falle von einem Wasser 2 bis 4 l zu entnehmen.

Sobald es sich um eine für Gerichte und Verwaltungsbehörden erforderliche Begutachtung eines Abwassers handelt, können nur die von dem Sachverständigen selbst entnommenen Proben maßgebend sein.

[1]) Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin.
[2]) Bezugsquelle: Paul Altmann in Berlin NW, Luisenstraße 47.

Bei der Probenahme eines Abwassers kommt es vor allem darauf an, daß die entnommene Probe auch wirklich eine gute Durchschnittsprobe des Abwassers darstellt. Es ist deshalb notwendig, festzustellen, ob das Abwasser ständig und stets in derselben Zusammensetzung abfließt, oder ob sich die Zusammensetzung im Laufe des Tages ändert, oder schließlich, ob das Abwasser nur zeitweise und nicht beständig den ganzen Tag über abfließt. Im ersteren Falle, wo das Abwasser

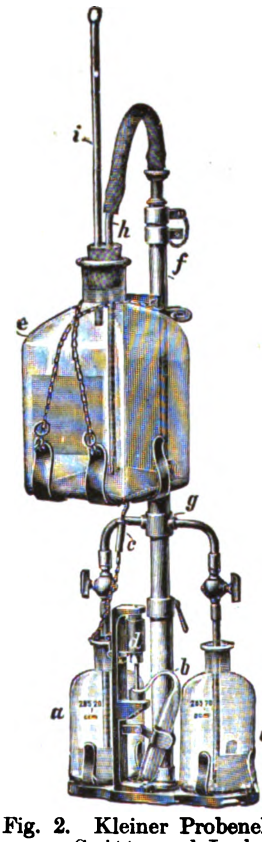


Fig. 2. Kleiner Probenehmer von Spitta und Imhof.

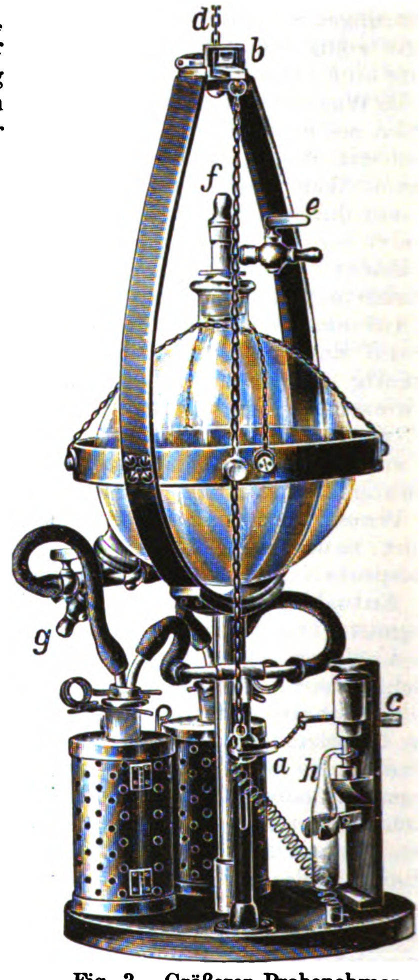


Fig. 3. Größerer Probenehmer von Spitta und Imhof.

den ganzen Tag über in gleicher Beschaffenheit abfließt, ist es gleichgültig, zu welcher Tageszeit die Probe entnommen wird. Ändert sich aber die Zusammensetzung tagsüber, so wird man zweckmäßig in der Weise verfahren, daß man innerhalb kurzer Zwischenräume (etwa alle 10—15 Minuten) Proben mittels eines Schöpfgefäßes nimmt, diese

Einzelproben in einem größeren, gut gereinigten und darauf mit dem betreffenden Abwasser wiederholt ausgespülten Fasse sammelt, nach Beendigung der Probenahme gut durchmischt und von diesem gesammelten Wasser nun eine Probe für die Untersuchung entnimmt. Man kann in diesem zweiten Falle auch in der Weise verfahren, daß man alle 10—15 Minuten während etwa 2 Stunden und zu verschiedenen Tageszeiten Einzelproben entnimmt, diese letzteren später zusammenmischt und dieses Gemisch zur Untersuchung verwendet.

Wenn das Abwasser nur zu gewissen Tageszeiten abgelassen wird, so muß eben zu dieser Zeit die Probe entnommen werden. Wechselt die Zusammensetzung, so ist während jeden Ablassens des Wassers eine Probe zu entnehmen und das Gemisch der Einzelproben im Verhältnis der absoluten Wassermengen zur Untersuchung zu verwenden.

Hat die Untersuchung den Zweck, die Wirkung eines Reinigungsverfahrens festzustellen, so ist darauf zu achten, daß das gereinigte abfließende Wasser auch dem ungereinigten Abwasser entspricht. Um dieser Forderung zu genügen, ist zu ermitteln, wieviel Zeit das Abwasser zum Durchfließen der Reinigungsanlage gebraucht; dieselbe Zeit muß auch zwischen dem Anfange der Probenahme des ungereinigten Wassers und dem Anfange der Probenahme des gereinigten Wassers liegen. Selbstredend ist bei der Entnahme der Probe des gereinigten Wassers genau in derselben Weise zu verfahren, wie die Probenahme des ungereinigten Wassers gehandhabt ist.

Bei dem Einfluß eines Abwassers in einen öffentlichen Flußlauf handelt es sich meistens um den Nachweis, ob das Flußwasser durch die Aufnahme des Abwassers eine für bestimmte Zwecke schädliche Beschaffenheit angenommen hat. Der Nachweis von schädlichen Bestandteilen in dem Abwasser genügt hier allein nicht. Man hat in diesem Falle einmal oberhalb und ferner unterhalb der Einmündungsstelle Proben zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, daß das Wasser oberhalb der Einmündungsstelle nicht infolge Rückstaues mit dem betreffenden Abwasser vermischt ist; ferner ist zu berücksichtigen, ob nicht etwa schon oberhalb der Einmündungsstelle des fraglichen Abwassers irgendwelche Zuführung von Abwässern zu dem Flußlauf stattgefunden hat. Die Probeentnahme unterhalb der Einmündungsstelle darf erst an der Stelle des Flußlaufes stattfinden, wo eine vollkommene Vermischung des Abwassers mit dem Flußwasser eingetreten ist. Letztere wird durch Krümmungen im Flußlauf, Stauwerke, Sträucher usw. gefördert. Bei einem ruhigen Flußlauf mit geringer Stromgeschwindigkeit kann eine gute Durchmischung unter Umständen erst nach meilenweitem Fließen eintreten. Auch bei der Probenahme unterhalb der Einmündungsstelle des fraglichen Abwassers ist festzustellen, ob nicht zwischen der Einmündungs- und Probenahmestelle noch andere Zuflüsse zu dem Flußlaufe vorhanden sind; in diesem Falle sind von jedem Zuflusse Proben zu entnehmen und in sachgemäßer Weise zu untersuchen. Es ist anzuraten, die Zeit der Probenahme festzulegen und Vergleichsproben zu derselben Zeit zu entnehmen.

Es empfiehlt sich, von den beiden Seiten und aus der Mitte des Flußlaufes, von der Oberfläche und aus größerer und geringerer Tiefe des Wassers Proben zu entnehmen, diese Einzelproben zu mischen und diese zusammengemischte Probe für die Untersuchung zu verwenden. Eine derartig verteilte Entnahme von Proben ist besonders bei stillstehenden Gewässern, bei Teichen und Seen angebracht.

In manchen Fällen, besonders bei einem fließenden Gewässer mit vielen, rasch wechselnden Zuflüssen von Abwässern, kann man auch die Größe der Beeinflussung bzw. der Verunreinigung durch ein Abwasser in der Weise finden, daß man neben der jedesmaligen Zusammensetzung die Menge des Wassers sowohl des Flusses, wie der einzelnen Zuflüsse bestimmt und hieraus die Größe der Verunreinigung bei Niedrig-, Mittel- und Hochwasser berechnet. Die Wassermengen läßt man am zweckmäßigsten durch einen Hydrotechniker feststellen.

Unter Umständen gibt auch die Untersuchung des Schlammes oder der auf Steinen und Pflanzen haftenden Überzüge oder der beschädigten Pflanzen und Bäume oder der eingegangenen Fische Aufschluß über die Ursache einer etwaigen Verunreinigung. Auch die Fauna und Flora der Gewässer ist bei der Probenahme zu beachten.

B. Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung hat sich nur auf diejenigen Bestandteile zu erstrecken, welche für die vorgelegte Frage in Betracht kommen.

I. Vorprüfung an Ort und Stelle.

Die Vorprüfung an Ort und Stelle hat sich auf folgende Punkte zu richten:

1. Äußeres Ansehen des Wassers; ob klar, getrübt, gefärbt usw. Inwieweit ein getrübtes oder gefärbtes Wasser schädlich ist, kann erst durch die Untersuchung der die Trübung verursachenden Schwebestoffe festgestellt werden; das trübe Aussehen eines Wassers an sich ist nicht entscheidend für die Frage, ob ein Wasser schädlich ist oder nicht. Für die Bestimmung der Durchsichtigkeit und Klarheit empfiehlt Kolkwitz (Mitt. d. Kgl. Prüfungsanstalt 1907, Heft 9) bei Oberflächenwasser, eine weiße Porzellanscheibe in das Wasser zu versenken; die Tiefe, bei der die Porzellanscheibe für das Auge verschwindet, kann als Maßstab für die Durchsichtigkeit dienen. Weiter vgl. unter B II (S. 598).

2. Geruch; ob nach Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, freiem Chlor, Ammoniak, Rüben, Hefenwasser usw. Dabei dürfen nicht zu kleine Mengen (nicht unter 200 ccm) verwendet werden. Nach Klut füllt man das Wasser in Glaskolben mit weitem Hals bis zur Hälfte und prüft bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur; in letzterem Falle ist der Nachweis schärfer. Bei fauligem Geruch wird durch Schütteln des Wassers mit einigen Kryställchen Kupfersulfat etwa vorhandener

Schwefelwasserstoff entfernt, indem sich geruchloses Schwefelkupfer bildet; bleibt trotzdem der faulige Geruch bestehen, so sind faulige Stoffe vorhanden, die das Wasser immer verdächtig machen.

3. Reaktion, welche durch empfindliches Lackmuspapier zu ermitteln ist, indem man letzteres direkt in das fließende Wasser hält oder aber das Wasser in eine Porzellanschale bringt und Lackmuspapier hineinhängt. Zu beachten ist, daß Wasser aus moorigem Boden durch vorhandene Huminverbindungen oft sauer reagiert. Für die fortlaufende Prüfung der Reaktion eines Wassers wird der Apparat von E. Preschlin empfohlen (Mitt. a. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene. **1913**, Heft 17, 30).

4. Temperatur, welche man in der Weise bestimmt, daß man ein empfindliches Thermometer so lange in das fließende Wasser hält, bis der Stand des Quecksilbers konstant ist; die Prüfung hat an verschiedenen Stellen bzw. Tiefen des Wassers zu geschehen. Zur Feststellung der Temperatur in größeren Tiefen kann man auch zweckmäßig sog. Tiefenthermometer verwenden. Emmerling empfiehlt hierfür den Apparat von Negretti. Wenn die Probenahmestelle schwer zugänglich ist, kann man das Thermometer an einem Behälter befestigen, in das Wasser hinablassen, und nach dem Herausnehmen aus dem Wasser die Temperatur ablesen oder, wie unter Trinkwasser (S. 488) angegeben ist, verfahren.

5. Salpetrige Säure; es genügt die qualitative Prüfung mit Jodkalium, Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure oder mit Metaphenylendiamin.

6. Freie Gase und flüchtige Säuren. Sollen Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure usw. quantitativ bestimmt werden, so muß dies entweder an Ort und Stelle geschehen oder die Stoffe müssen gebunden werden, daß sie auf dem Transport keine Veränderung erleiden. So kann Sauerstoff nach der Methode von L. W. Winkler (S. 568) oder Friedr. C. G. Müller, Kohlensäure durch Zusatz von kohlensäurefreiem Kalkwasser, Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Cadmiumchlorür oder arsenigsaurem Natrium und Alkali, Salzsäure durch Silberlösung usw. gebunden werden und die weitere Untersuchung, wie unten näher angegeben, im Laboratorium ausgeführt werden.

7. Die bakteriologische Untersuchung muß an Ort und Stelle am besten in Petrischen Schalen angestellt und später im Laboratorium fortgesetzt werden (vgl. S. 580).

II. Untersuchung im Laboratorium.

Die Untersuchung im Laboratorium hat stets möglichst bald nach der Probenahme zu erfolgen, besonders dann, wenn das Abwasser viele organische Stoffe enthält; denn diese organischen Stoffe zersetzen sich leicht, indem einerseits organische Stoffe gasifiziert, andererseits suspendierte organische Stoffe gelöst oder unlösliche organische Stoffe

ausgeschieden werden. Kann die Untersuchung nicht sofort nach der Probenahme ausgeführt werden, so ist hierauf bei der Beurteilung des Wassers Rücksicht zu nehmen oder noch bei der Probenahme ein Zusatz konservierender Mittel vorzunehmen. Solche Konservierungsmittel sind: verdünnte Schwefelsäure oder Chloroform, erstere als Zusatz zu filtriertem Abwasser, in welchem die Oxydierbarkeit, die organischen Stickstoffverbindungen, das Ammoniak und der organische Kohlenstoff bestimmt werden sollen, letzteres als Zusatz zu dem unfiltrierten Wasser da, wo es sich um die Bestimmung des Abdampfrückstandes, der suspendierten Stoffe, des Glühverlustes, der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Chlors handelt. Große-Bohle berichtet (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 6, 969; 1903), daß auch bei Anwendung von Chloroform als Konservierungsmittel die Bestimmung der Oxydierbarkeit, der organischen Stickstoffverbindungen und des organischen Kohlenstoffs in dem Wasser ohne Fehler ausgeführt werden kann. Wenn es sich bei der Untersuchung des Wassers um die Bestimmung der suspendierten Stoffe nach der direkten Methode handelt, kann auch 40%iges Formalin als Konservierungsmittel verwendet werden. Wo es möglich ist, soll der Anwendung von Konservierungsmitteln die Verpackung der Proben in Eis bis zur Untersuchung vorgezogen werden.

Die vorerwähnten Vorprüfungen an Ort und Stelle sind bei der Untersuchung im Laboratorium möglichst zu wiederholen und zu kontrollieren. Zur Bestimmung der Durchsichtigkeit und Klarheit eines Abwassers kann man farblose Glaszylinder mit ebenem Boden mit dem zu prüfenden Wasser füllen und aus der zur Erzielung der Durchsichtigkeit notwendigen Verdünnung den Durchsichtigkeitsgrad des Wassers feststellen. König (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 7, 129, 587; 1904) hat hierfür ein Diaphanometer konstruiert, welches auf der Anwendung von Tauchröhren und der Vergleichung durch ein Lummer-Brodhunsches Prisma beruht. W. Ohlmüller (Untersuchung des Wassers 1906, 16) empfiehlt für gefärbte Wasser zur Feststellung des Färbegrades eine Karamellösung als Vergleichslösung, welche man in folgender Weise erhält: 1 g Rohrzucker wird in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm Schwefelsäure (1 : 2) versetzt und genau 10 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt; darauf wird 1 ccm 33%ige Natronlauge hinzugefügt und wieder 10 Minuten lang gekocht. 1 ccm dieser Lösung = 1 mg Karamel. Die Lösung ist gut verschlossen und vor Licht geschützt aufzubewahren. In Amerika benutzt man eine Mischung von Kaliumplatinchloridlösung und Kobaltchloridlösung als Vergleichslösung, und zwar enthält sie für den Färbungsgrad 500: 1,246 g Kaliumplatinchlorid = 0,5 g Platin und 1 g Kobaltchlorid, krystallisiert = 0,25 g Kobalt in 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 gelöst und mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Durch Verdünnung dieser Lösung werden andere Vergleichslösungen hergestellt. Statt der Lösungen werden auch Kobalt-Kaliumplatinchloridglasplatten, welche entsprechend gefärbt sind und am Ende von Metallröhren als Verschluß angebracht werden, verwendet.

Im allgemeinen spielt bei Abwasser die Färbung des Wassers nicht eine solche Rolle wie bei Trinkwasser und kommt man hier in der Regel mit einer Kennzeichnung der Färbung als stark dunkel, klar usw. aus.

Die elektrische Leitfähigkeit des Wassers ist von der Menge der im Wasser gelösten Salze abhängig; es liegt deshalb die Annahme nahe, daß darin ein Mittel zur Kontrolle derjenigen Abwässer gegeben ist, welche durch die Verunreinigung mit anorganischen Salzen charakterisiert sind. Grundlegende Versuche über die Messung und Registrierung des elektrischen Leitvermögens von Wässern mit Hilfe von Gleichstrom sind von Pleißner (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt **30**, 483; 1909) ausgeführt worden. Die Bestimmung erfolgt nach dem Verfahren von Kohlrausch, indem man an der Wheatstoneschen Brücke eine Flüssigkeitssäule von zu bestimmendem Leitungsvermögen mit einem Widerstande von bekannter Größe in der Weise vergleicht, daß man das Gleichgewicht in der Brücke durch Verschieben des Schlittens ermittelt. Dieser Punkt wird mit Hilfe eines an die Brücke eingeschalteten Telephons an dem Verschwinden der Wechselströme des Induktionsapparates festgestellt. Da nach den Angaben von Weldert und v. Karaffa-Korbutt (Mitt. a. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene. Heft 18, 139; **1914**) die Anwendbarkeit der Methode bei der Untersuchung von Abwasser noch einer weiteren Prüfung bedarf, kann zunächst davon abgesehen werden, die Methode im einzelnen anzugeben.

Werden in einem Streitfalle die Abwässer von verschiedenen Chemikern untersucht, so hat diese Untersuchung stets nach denselben Methoden zu erfolgen; gegebenenfalls sind die anzuwendenden Methoden von den betreffenden Chemikern zu vereinbaren. Die im nachfolgenden angegebenen Methoden haben sich bisher als zuverlässig erwiesen.

a) Abdampfrückstand und Glühverlust.

200 ccm Wasser werden in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wird im Trockenschrank bei 105—110° C eine Stunde lang getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Das Trocknen wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Darauf glüht man den Abdampfrückstand in der Platinschale, befeuchtet den Glührückstand mit Ammoniumcarbonat und glüht nochmals schwach. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Abdampfrückstandes und des so erhaltenen Glührückstandes bedeutet nach Abzug des Krystallwassers ziemlich genau die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe; der Glührückstand gibt die Menge der wasserfreien Mineralstoffe an.

b) Suspendierte und gelöste organische und unorganische Stoffe.

In vielen Fällen kann die Art der suspendierten Stoffe Anhaltspunkte für die Beurteilung des Wassers geben und empfiehlt sich deshalb die makro- und mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes.

Zur Bestimmung der suspendierten Stoffe, die möglichst bald nach der Probenahme erfolgen soll, werden je nach dem Gehalte des Wassers daran 200—1000 ccm Wasser durch ein vorher ausgewaschenes, bei 100 bis 105° C getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, das Filter darauf mit destilliertem Wasser zweimal nachgewaschen, bei 100—105° C getrocknet, gewogen, eingeäschert und die Asche wieder gewogen. Bei der Filtration kann ein mit Asbest beschickter Goochtiegel (nach Spillner (Chem. Ztg. 33, 172; 1909) besonders eine Modifikation desselben, der sog. Vollerstiegel) gute Dienste leisten. Der Gesamtrückstand gibt die Menge der suspendierten organischen und unorganischen Stoffe an, die Asche, vermindert um die Filterasche, die Menge der unorganischen Stoffe und die Differenz dieser beiden die Menge der organischen Stoffe.

Zur näheren Feststellung der vorhandenen Mineralstoffe wird die Asche in Salzsäure bzw. Salpetersäure gelöst und die Lösung in der üblichen Weise untersucht.

Zur Bestimmung der gelösten Stoffe wird mit dem oben erhaltenen Filtrat inkl. Waschwasser oder mit einem aliquoten Teile desselben, wie unter 1. angegeben ist, verfahren.

Wenn das Wasser schlecht filtriert, so daß eine Veränderung des Wassers während der Filtration zu befürchten ist, so verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man einen Teil des gut gemischten Wassers durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und in je 200 ccm dieses filtrierten und ferner auch in 200 ccm des unfiltrierten ursprünglichen Wassers den Abdampfrückstand und Glühverlust in der unter 1 angegebenen Weise ermittelt. Die Differenz der Glühverluste des unfiltrierten und filtrierten Wassers gibt die Menge der suspendierten organischen Stoffe, die Differenz der Glührückstände des unfiltrierten und filtrierten Wassers die Menge der suspendierten anorganischen Stoffe an. Die gelösten organischen und anorganischen Stoffe ergeben sich aus dem Glühverlust und Glührückstand des filtrierten Wassers.

Enthält das Wasser größere Mengen suspendierter Stoffe, so kann auch in der Weise verfahren werden, daß man 500 ccm Wasser stehen läßt, bis sich der größere Teil der suspendierten Stoffe abgesetzt hat, dann die überstehende Flüssigkeit abhebert, den Rückstand auf ein Filter bringt, auswäscht und bei 100—110° trocknet; darauf wird der Rückstand in einem gewogenen Tiegel gewogen. Durch Veraschen des Rückstandes erhält man die Menge der Mineralbestandteile in den suspendierten Stoffen.

Bei der gleichzeitigen Untersuchung einer größeren Anzahl Proben kann bei der Bestimmung der suspendierten Stoffe die Zentrifuge gute Dienste leisten.

Wenn ein freien Kalk enthaltendes Abwasser vorliegt, so leitet man erst überschüssige Kohlensäure ein und verfährt dann wie sonst; die dem freien Kalk entsprechende Menge Kohlensäure bringt man vom Gesamtrückstand in Abzug.

c) Organische Kolloide.

Die in städtischen Abwässern gelösten organischen Substanzen sind zum großen Teil nicht in wahrer Lösung als Krystalloide, sondern pseudogelöst als Kolloide vorhanden. Hieraus erklären Kröhnke und Biltz (Hyg. Rundschau 14, 401; 1904) zum Teil die Reinigung der Abwässer nach dem sog. biologischen Verfahren. Da die gelösten Kolloide nicht oder nur äußerst langsam durch Pergament diffundieren, so kann hierauf eine Methode zur Bestimmung der Kolloide gegründet werden. Fowler verfährt hierbei in der Weise, daß er das Abwasser der Dialyse unterwirft, bis der Chlorgehalt des Wassers innerhalb und außerhalb des Dialysators der gleiche ist. Die Bestimmung der Oxydierbarkeit oder des Albuminoidammoniaks in dem Wasser innerhalb und außerhalb des Dialysators gibt ein Maß zur Feststellung der Kolloide und Krystalloide. Wenn x der Wert für die Lösung außerhalb des Dialysators, y der Wert für die Lösung innerhalb des Dialysators ist, so verhalten sich die Kolloide zu den Krystalloiden wie x—y : 2 y.

Man kommt schneller zu ähnlichen Beziehungen, wenn man 200 ccm Wasser durch 2 Minuten langes Kochen mit 2 ccm einer 5%igen Eisenchloridlösung und 2 ccm einer 5%igen Natriumacetatlösung klärt, filtriert, abkühlt und nun die Oxydierbarkeit oder das Albuminoidammoniak in dem geklärten und ungeklärten Wasser bestimmt. Ist x der Wert für das ungeklärte Wasser, y der Wert für das geklärte Wasser, so verhalten sich die Kolloide zu den Krystalloiden wie x—y : y.

Rohland (Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 657; 1913) geht bei seiner colorimetrischen Methode zur Bestimmung der Kolloidstoffe in Abwasser davon aus, daß kolloidgelöste Substanzen Farbstoffe absorbieren und diese unlöslich werden. Bei der Bestimmung werden 50—100 ccm Abwasser, die von den suspendierten festen Teilen befreit sind, mit 1 ccm einer 1%igen Lösung von Anilinblau versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der gefärbte Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Menge des im Filtrat enthaltenen, nicht adsorbierten Anilinblaus wird auf colorimetrischem Wege bestimmt.

d) Oxydierbarkeit (Reduktionsvermögen).

Der Verbrauch an Kaliumpermanganat gibt kein absolutes Maß für den Gehalt der oxydierbaren Stoffe in einem Wasser, weil die Oxydationsfähigkeit der organischen Stoffe durch Kaliumpermanganatlösung eine sehr verschiedene und unter den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen selten vollständige ist. Immerhin erhält man vergleichbare Werte, wenn es sich um Wasser gleichen oder ähnlichen Ursprunges handelt.

Die Bestimmung der durch Kaliumpermanganat oxydierbaren Stoffe erfolgt stets im filtrierten Wasser. Bei vergleichenden Untersuchungen von gereinigtem und ungereinigtem Wasser ist die Ver-

dünnung zweckmäßig so zu wählen, daß zu dem gleichen Volumen verdünnten Wassers annähernd eine gleiche Anzahl Kubikzentimeter $n/_{100}$-Permanganatlösung verwendet wird. Die Verdünnung ist so vorzunehmen, daß die Flüssigkeit beim Kochen mit 20 ccm dieser Permanganatlösung noch gerötet bleibt; nachträgliches Hinzufügen von Permanganat zur kochenden Flüssigkeit, wenn die ursprünglich zugesetzte Permanganatmenge nicht ausreichend erscheint, ist zu vermeiden, da in diesem Falle der Permanganatverbrauch zu hoch ausfällt. Man führt die Bestimmung sowohl in saurer Lösung (nach Kubel) wie auch in alkalischer Lösung (nach Schulze) aus. Das erstere Verfahren ist einfacher und gibt etwas konstantere Zahlen; bei dem anderen Verfahren ist aber die Mineralisierung der organischen Substanzen eine vollständigere.

Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmungen kann auf die Mitteilungen unter „Trinkwasser" (S. 498) verwiesen werden. Da bei der Bestimmung der Oxydierbarkeit in Abwässern in den meisten Fällen eine Verdünnung des Abwassers mit destilliertem Wasser erfolgen muß, so sei darauf besonders aufmerksam gemacht, daß das destillierte Wasser niemals frei von organischer Substanz ist. Deshalb schlägt Noll (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 748; 1903) vor, bei der Bestimmung der Oxydierbarkeit in der Weise zu verfahren, daß man den Titer mit destilliertem Wasser bestimmt und nach der Ausführung dieser Bestimmung gleich hinterher nochmals 15 ccm $n/_{100}$-Oxalsäure zufließen läßt und feststellt, wieviel Permanganatlösung diese verlangen. Die Differenz zwischen diesem und dem ersten Befunde zeigt die Oxydierbarkeit des destillierten Wassers an, welche für die Korrektur bei der Berechnung in Betracht zu ziehen ist.

Aus den in dieser Weise erhaltenen Zahlen für die zur Oxydation der organischen Stoffe notwendige Menge Kaliumpermanganat kann man die im Wasser vorhandene Menge organischer Stoffe in verschiedener Weise zum Ausdruck bringen. Angenommen, es entsprechen 10 ccm Permanganatlösung genau 10 ccm Oxalsäurelösung, und es sind von ersterer 10 ccm durch ursprünglichen Zusatz und 5 ccm durch nachheriges Zurücktitrieren verbraucht, so erfordern die in 100 ccm des untersuchten Wassers vorhandenen organischen Stoffe zur Oxydation 5 ccm Permanganatlösung oder pro 1 l:

$$0{,}316 \times 5 \times 10 = 15{,}8 \text{ mg Kaliumpermanganat}$$
$$\text{oder } 0{,}08 \times 5 \times 10 = 4{,}0 \text{ mg Sauerstoff.}$$

Wenn man nach Wood und Kubel als Norm annimmt, daß 1 Gewichtsteil Kaliumpermanganat im allgemeinen 5 Gewichtsteilen organischer Substanz entspricht, so enthält 1 l Wasser:

$$1{,}58 \times 5 \times 10 = 79{,}0 \text{ mg organische Stoffe.}$$

Für die Bestimmung der Oxydierbarkeit dienen nach Farnsteiner, Buttenberg, Korn (Leitfaden für d. chem. Untersuchung von Abwasser 1902) in England noch folgende Methoden:

a) Die Vierstundenprobe (Four Hours' Test): 50 ccm Wasser — oder je nach dem Gehalt an oxydierbarer Substanz mehr bzw. weniger

— werden mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 50 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 ccm = 1 mg Sauerstoff) versetzt; diese Mischung bleibt in einer verschlossenen Flasche 4 Stunden stehen bzw. wird bei Gegenwart oxydierbarer suspendierter Stoffe von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Wird die Permanganatlösung vor Ablauf von 4 Stunden merklich blasser, so wird mehr Säure und Permanganatlösung zugesetzt. Nach Ablauf von 4 Stunden gibt man einige Tropfen Jodkaliumlösung (10 %) hinzu. Die Menge des in Freiheit gesetzten Jods wird durch Titration mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (1 ccm = 2 ccm Permanganatlösung) erhalten; ferner ergibt sich die unverbrauchte Permanganatmenge, aus der die absorbierte Sauerstoffmenge berechnet wird.

In anderen Fällen wird die Einwirkungsdauer des Permanganats auf 3 Minuten beschränkt, und nennt man dann dieses Verfahren dementsprechend die Dreiminutenprobe (Three Minutes' Test).

b) Die Bebrütungsprobe (Incubator Test). Zunächst wird eine Bestimmung des dem Permanganat durch die Probe in 3 Minuten entzogenen Sauerstoffs ausgeführt. Hierauf wird eine Flasche vollständig mit der Probe gefüllt, sodann verschlossen 6 oder 7 Tage bei 27° C im Brutschrank gehalten. Dann wird wieder die in 3 Minuten bewirkte Sauerstoffabsorption bestimmt. Falls Fäulnis stattgefunden hat, wird die in 3 Minuten bewirkte Sauerstoffabsorption infolge der leichteren Oxydierbarkeit der Fäulnisprodukte eine entschiedene Vermehrung aufweisen; im anderen Falle aber, wenn die Probe frisch geblieben ist, wird keine solche Vermehrung oder aber eine geringe Abnahme der Sauerstoffabsorption sich ergeben, letztere infolge der geringen Oxydation der Verunreinigungen während der Aufbewahrung bei Bruttemperatur auf Kosten der Nitrate oder der gelösten in dem Wasser vorhandenen Luft.

c) Die Methode von Tidy ist der unter b) angegebenen ähnlich. Man läßt die Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur 2 bzw. 3 Stunden auf das angesäuerte Wasser einwirken und bestimmt das unzersetzt gebliebene Kaliumpermanganat in der unter a) angegebenen Weise.

e) Alkalinität und freie Säure.

Die Alkalinität eines Wassers kann durch freien Kalk, Ammoniak usw. bedingt sein. Sie wird durch Titration mit $n/_{10}$- oder $n/_5$-Salzsäure und Methylorange als Indicator bestimmt, und zwar gibt man sie in mg CaO pro 1 l bzw. in mg der vorherrschenden Base an (vgl. S. 467 und 491).

Wenn die alkalische Reaktion von kohlensauren Alkalien herrührt, so titriert man, um Alkalihydrat oder Bicarbonat neben kohlensauren Alkalien zu bestimmen, zunächst unter Zusatz von Phenolphthalein auf farblos und dann nach Beigabe von Methylorange bis zum Umschlage dieses Indicators. Nach Versuchen von Tillmanns und Heublein (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 874; 1911) muß hierbei, um Fehler durch Abdunsten der freien Kohlensäure zu vermeiden, im geschlossenen Kölbchen titriert werden. Die Konzentration des Bicarbonats darf

$n/_{100}$ nicht überschreiten. Auf 200 ccm Wasser muß 1 ccm Phenolphthalein verwendet werden.

Die freien Säuren lassen sich unter Anwendung von Lackmustinktur als Indicator mit $n/_{10}$-Lauge titrieren, sobald das Wasser nur Alkalien oder Erdalkalien als Basen enthält. Sind auch Metalloxyde (Eisen, Zink, Kupfer) vorhanden, so muß man die Gesamtmenge der Säuren und Basen bestimmen, auf Salze umrechnen und den verbleibenden Rest als freie Säure annehmen. Hierbei nimmt man diejenige Säure als ungebunden an, welche nach der Natur des Abwassers als im Überschuß vorhanden anzusehen ist.

f) Stickstoff.

Für die Beurteilung eines Abwassers ist der Gehalt an Gesamtstickstoff sowohl wie auch an den einzelnen Stickstoffverbindungen von besonderer Bedeutung, so daß die Methoden zu ihrer Bestimmung eingehender angegeben werden müssen.

a) Gesamtstickstoff. 250—500 ccm Abwasser werden nach dem Verfahren von Kjeldahl-Jodlbaur mit 25 ccm Phenolschwefelsäure (in 1 l konz. Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol) in einem Rundkolben von Jenaer Glas von etwa 700 ccm Inhalt auf freier Flamme eingekocht; nach dem Abkühlen setzt man vorsichtig 2—3 g stickstofffreien Zinkstaub und 1 g Quecksilber hinzu, läßt einige Zeit stehen und erhitzt nunmehr, bis die Flüssigkeit farblos erscheint. Darauf wird in üblicher Weise mit Natronlauge destilliert und das übergehende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 231; 1913) empfiehlt das überdestillierte Ammoniak in Borsäurelösung aufzufangen und dieses unter Verwendung eines entsprechenden Indicators (Methylorange, Kongorot) direkt mit Salzsäure zu titrieren. Ausführliches über die Bestimmung des Stickstoffs in Band II unter „Düngemittel".

Farnsteiner empfiehlt 250 ccm Wasser nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, 2,5 g Zinkstaub und 1 Tropfen Platinchlorid auf 50 ccm einzudampfen, nach dem Abkühlen 20 ccm konz. Schwefelsäure, eine kleine Messerspitze voll (0,1 g) Kupferoxyd und 4 Tropfen Platinchlorid zuzusetzen, so lange zu erhitzen, bis die Flüssigkeit farblos bzw. hellgrün geworden ist und nun in üblicher Weise zu destillieren.

b) Ammoniak[1]). Die qualitative Prüfung eines Wassers auf Ammoniak erfolgt in der Weise, daß man etwa 100 ccm nach Zusatz von $^1/_2$ ccm Natronlauge und 1 ccm Natriumcarbonatlösung nach dem Absetzen des Niederschlages mit Neßlers Reagens[2]) versetzt. Je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks tritt eine schwachgelbe bis rotbraune Färbung bzw. Fällung ein. Wenn Schwefelwasserstoff vorhanden ist, so kann auch hierdurch eine solche Färbung hervorgerufen werden; diese bleibt nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im

---

[1]) Vgl. auch unter Trinkwasser S. 542.
[2]) Vgl. dessen Herstellung S. 542.

Überschuß bestehen, verschwindet aber, wenn sie auf vorhandenes Ammoniak zurückzuführen war.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks kann man entweder ein bestimmtes Volumen Abwasser mit gebrannter Magnesia oder Natriumcarbonat destillieren und das übergehende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure auffangen oder aber eine colorimetrische Bestimmung ausführen. Der Nachteil der ersteren Bestimmungsart liegt darin, daß stickstoffhaltige organische Substanzen zersetzt werden und infolgedessen die Resultate zu hoch ausfallen können; es darf daher nicht zu weit destilliert werden. Diese Abspaltung von Ammoniak tritt besonders leicht bei bereits in Gärung befindlichen eiweißhaltigen Abwässern ein. Hierfür empfiehlt Bayer (Chem. Zeitg. 27, 809; 1903) ein Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks, welches sich auf die Ausscheidung des Ammoniaks als Ammoniummagnesiumphosphat und Destillation des Niederschlages mit Magnesia gründet. Es werden 200 ccm Abwasser mit 1—2 ccm rauchender Salzsäure, 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung, Magnesiumchloridlösung und etwa 12—15 g pulverisiertem Dinatriumphosphat versetzt. Nach der Lösung des Phosphates wird unter Umrühren tropfenweise Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung hinzugefügt, nach 15 Minuten langem Umrühren der Niederschlag abfiltriert, dieser mit dem Filter in den Destillationskolben gegeben und nach Zusatz von 2—3 g Magnesia und Wasser destilliert.

Krapimin (Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 198; 1913) benutzt zur Bestimmung des Ammoniaks in Abwässern die Beobachtung, daß Ammoniumsalze sich mit Formaldehyd unter Bildung von Hexamethylentetramin und Abspaltung der an Ammoniak gebundenen Säure umsetzen. Die dabei störend wirkende Kohlensäure wird vorher durch Ausfällen mit Bariumchlorid in alkalischer Lösung entfernt. Zur Ausführung der Bestimmung werden 100 ccm Flüssigkeit mit 10 ccm einer 10%igen Bariumchloridlösung, 100 ccm $n/_5$-Natronlauge und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt und zum Absetzen hingestellt. Darauf wird filtriert. 100 ccm des Filtrats werden mit $n/_{10}$-Salzsäure genau neutralisiert, mit 5 ccm 40%iger Formaldehydlösung versetzt und mit $n/_{20}$-Natronlauge bis zur Rosafärbung titriert. Zur Bestimmung des Säuregehaltes des Formalins werden von diesem noch einmal 5 ccm hinzugesetzt und wird dann von neuem titriert. Durch Multiplikation der Differenz beider Titrationen mit 17,03 erhält man die in 1 l vorhandenen mg Ammoniak.

Das colorimetrische Verfahren eignet sich nur bei nicht zu großen Mengen Ammoniak, da andernfalls das Abwasser stark zu verdünnen ist, und hierdurch zugleich auch der Beobachtungsfehler entsprechend vergrößert wird. Bei dem colorimetrischen Verfahren ist die jedesmalige Herstellung der Farbentöne aus Lösungen von bekanntem Ammoniakgehalt umständlich; diesem Übelstande ist durch ein Colorimeter mit fester Farbenskala, wie sie König hat herstellen lassen, abgeholfen (Chem. Ztg. 21, 599; 1897). Das Colorimeter besteht aus 6 Farbenstreifen, welche je die Färbung bei einem bestimmten Am-

moniakgehalt angeben; dasselbe ist um eine Achse drehbar. In einen seitlich angebrachten Schirm wird der Zylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt; als Zylinder werden die von Hehner gewählt, welche bei 25, 50, 75 und 100 ccm eine Marke haben. In den Zylinder gibt man stets 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und die vorgeschriebene Menge Reagenzien. Die Farbenstreifen haben dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Zylinders bis 100 ccm gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung erleichtert wird. Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm Wasser in einem verschließbaren Zylinder mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung (2,7 Teile reiner krystallisierter Soda in 5 Teilen Wasser) und 1 ccm Natronlauge (1 Teil Natriumhydrat in 2 Teilen Wasser) versetzt, durchgeschüttelt und zum Absetzen zurückgestellt. Die überstehende Flüssigkeit gießt man in den Hehnerschen Zylinder klar ab; ist die Flüssigkeit nicht klar, so muß sie durch ein vorher durch Auswaschen von Ammoniak befreites Filter filtriert werden. Zu den 100 ccm der Flüssigkeit im Hehnerschen Zylinder fügt man 1 ccm Neßlers Reagens; tritt gleich eine starke, ins Rötliche gehende Färbung ein, so nimmt man 2 ccm derselben, mischt gut und setzt den Zylinder mit der Flüssigkeit in den Schirm, um die Färbung mit den Farbentönen des Colorimeters zu vergleichen. Würde die Stärke der Färbung über den höchsten Farbenton hinausgehen, so hat man die Versuchsflüssigkeit entsprechend zu verdünnen.

Für vergleichende Untersuchungen einer größeren Anzahl Proben empfiehlt Fowler Stokes' Colorimeter.

c) Salpetrige Säure. Zum qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure (vgl. auch S. 520) benutzt man das klare oder das durch Zusatz von 3 ccm Sodalösung (1 : 3), 0,5 ccm Natronlauge (1 : 2) und einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10) geklärte Wasser. Man versetzt etwa 50 ccm Wasser mit $^1/_2$ ccm Zinkjodidstärkelösung (4 g Stärkemehl werden im Porzellanmörser mit wenig Wasser zerrieben, die so erhaltene milchige Flüssigkeit nach und nach zu einer im Sieden befindlichen Lösung von 20 g reinem Zinkchlorid in 100 ccm Wasser hinzugefügt; nachdem bis zur völligen Lösung der Stärke erhitzt ist, wird mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 2 g trockenem Zinkjodid zu 1 l mit Wasser aufgefüllt). Man mischt, gibt 5—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und mischt wieder. Je nachdem die Blaufärbung sogleich oder erst nach einigen Minuten eintritt, ist viel oder wenig salpetrige Säure vorhanden; eine nach etwa 5 Minuten auftretende Blaufärbung kann auch durch organische Substanz und Ferrisalze veranlaßt werden. Letztere Fehlerquelle wird bei Anwendung einer schwefelsauren Lösung von Metaphenylendiamin vermieden. Mit 1 ccm dieser Lösung werden in einem hohen Glaszylinder 100 ccm Wasser nach Zusatz von 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt; je nachdem wenig oder viel salpetrige Säure vorhanden ist, entsteht eine braune bis gelbbraune, selbst rötliche Färbung eines Azofarbstoffes.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgt zweckmäßig auf colorimetrischem Wege. Die genaueste colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure durch das Grießsche Reagens von

Lunge und Lwoff ist S. 853 angegeben, und sei deshalb hier darauf verwiesen. Auch das auf Veranlassung von König in ähnlicher Weise wie für die Ammoniakbestimmung hergestellte Colorimeter kann sehr gute Dienste leisten. Bei der Einrichtung dieser Colorimeter ist König von der Blaufärbung der Zinkjodidstärkelösung durch salpetrige Säure ausgegangen; ich habe bereits vorher gesagt, daß dieses Verfahren unter Umständen versagen kann.

d) Salpetersäure. Für die Beurteilung eines Abwassers ist der Nachweis des Vorhandenseins von Salpetersäure an sich gleichgültig; vielmehr kommt es nur auf die Menge derselben an. Es ist daher die qualitative Prüfung von geringer Bedeutung, und verweise ich bezüglich derselben auf die früheren Angaben S. 512. Es ist dabei bereits auf etwaiges Vorhandensein von Substanzen hingewiesen worden, welche ebenfalls die Brucinreaktion geben, die aber weniger in Trinkwasser, wohl aber öfters in gewerblichen Abwässern vorkommen. Um die beim Nachweis von Nitraten störende Wirkung dieser Substanzen aufzuheben, empfiehlt Klut (Mitt. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. **1908**, 86) bei Gegenwart oxydierender Stoffe das Abwasser stark einzudampfen. Persulfate werden beim Kochen des Wassers in Sulfate und Schwefelsäure übergeführt. Chromate werden mit Bleiacetat gefällt. Bei Anwesenheit von Cyaniden und Rhodaniden wird das Wasser zunächst mit Bleiacetat und darauf mit Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaktion versetzt und das Filtrat geprüft. Schwefelwasserstoff wird durch Zinkacetat entfernt. Beim Fehlen oxydierender und färbender Substanzen und Abwesenheit von salpetriger Säure reduziert man die Nitrate durch Zusatz von etwas Schwefelsäure und Zink und prüft mit Jodzinkstärkelösung; hierbei stört vorhandenes Manganoxyd. In Abwässern wie aus Stärke- und Zuckerfabriken, welche mit konz. Schwefelsäure allein schon eine Schwarzfärbung geben, reduziert man bei Abwesenheit von Nitriten ebenfalls die Nitrate und prüft mit Jodzinkstärkelösung.

Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure seien außer den früher erwähnten Methoden, von denen diejenige von Ulsch sich bei größeren Mengen (mehr als 10 mg Salpetersäure in 1 l) gut bewährt hat, noch die sogenannte Zinkeisenmethode und das Verfahren von Schulze-Tiemann näher beschrieben.

1 l Wasser wird unter Zusatz von salpetersäurefreier Kalilauge und zuletzt von etwas Kaliumpermanganat bis auf 50 ccm verdampft; in dem Rückstand bestimmt man dann den Nitratstickstoff nach der angegebenen Methode.

Die Zinkeisenmethode, welche im wesentlichen eine Reduktion des Nitratstickstoffes zu Ammoniak in alkalischer Lösung ist, ist bei der vorhandenen alkalischen Flüssigkeit die zweckmäßigste. Man fügt hierbei zu der eingedampften Flüssigkeit noch etwas salpetersäurefreies Ätzkali, ferner 75 ccm Alkohol und 4 g Zink- und Eisenstaub; außerdem zur Verhinderung des Schäumens etwas gereinigte Tierkohle. Darauf verbindet man den Kolben unter Einschaltung geeigneter Abkühlungs-

vorrichtungen mit einer Vorlage, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält. Man läßt 3—4 Stunden stehen, so daß die erste heftige Wasserstoffentwicklung vorüber ist, und destilliert nun mit einer kleinen Flamme. Sobald aller Alkohol überdestilliert ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, kann die Destillation unterbrochen werden. Die überschüssige vorgelegte Schwefelsäure wird mit Natronlauge zurücktitriert und aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure die Menge des vorhandenen Nitratstickstoffs berechnet.

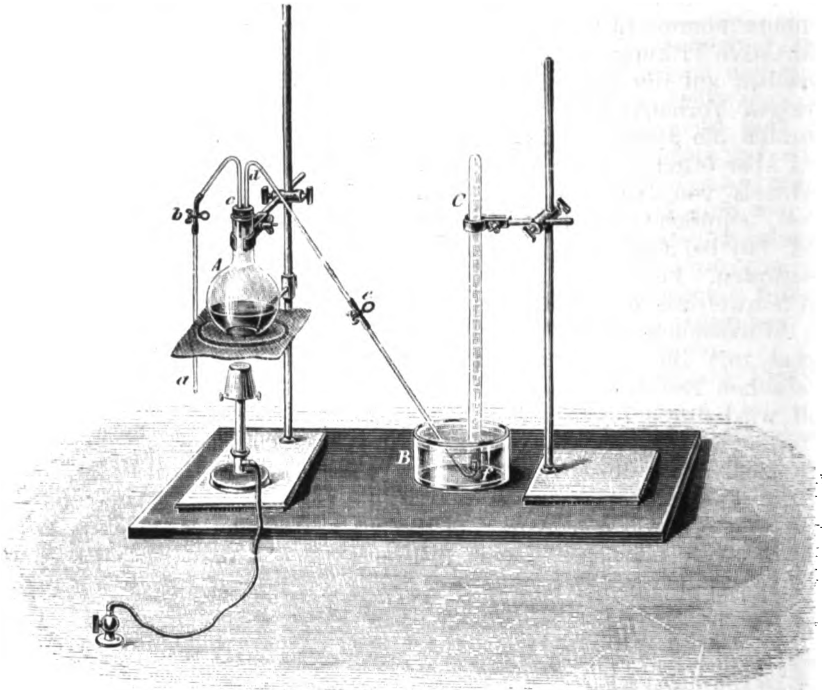


Fig. 4. Stickstoffbestimmungsapparat nach Tiemann-Schulze.

O. Böttcher verwendet bei dieser Methode auf 0,5 g Salpeter 80 ccm Natronlauge von 32° Bé und 5 g Zinkstaub + 5 g Eisenstaub (Ferrum limatum Pulver).

Die Methode von Schulze, modifiziert von Tiemann, beruht auf der Zersetzung der Nitrate durch Salzsäure und Eisenchlorür in Stickoxyd, Eisenchlorid und Wasser und auf der Messung des gebildeten Stickoxydgases. Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich des obenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 4).

Das Zersetzungsgefäß *A*, ein Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt, ist mit einem doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrungen die Röhren *b c* und *d e* gehen, die bei

b und *e* durch Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *f* verbunden und mit Quetschhähnen versehen sind. *b c* ist bei *c* etwa 2 cm unterhalb des Stopfens zu einer feinen Spitze ausgezogen, während *d e* mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. *B* ist eine Glaswanne, die mit 10% ausgekochter Natronlauge gefüllt ist, *C* ein in $^1/_{10}$ ccm geteiltes, mit derselben Natronlauge gefülltes Meßrohr.

Die Bestimmung der Salpetersäure wird in folgender Weise ausgeführt: Man spült den eingedampften Rückstand in das Zersetzungsgefäß *A* und dampft die Flüssigkeit weiter bei offener Röhre bis auf 15—20 ccm ein. Darauf taucht man das untere Ende der Röhre *d e f* in das mit 20%iger Natronlauge gefüllte Gefäß *B* und läßt die Wasserdämpfe durch dieselbe einige Minuten lang entweichen. Haben die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Apparat vertrieben, so steigt, wenn man den Kautschukschlauch bei *e* mit den Fingern zusammendrückt, die Natronlauge schnell in *e f* zurück, und man fühlt einen gelinden Schlag an demselben. Der Quetschhahn bei *e* wird dann geschlossen und das Einkochen, während *a b c* offen bleibt, so lange fortgesetzt, bis nur noch etwa 10 ccm im Zersetzungskolben vorhanden sind. Nachdem der Quetschhahn bei *b* geschlossen ist, wird die Flamme sofort entfernt und die Röhre *a* mit Wasser vollgespritzt, wobei man darauf zu achten hat, daß kein Luftbläschen bei *b* zurückbleibt. Nun wird die Meßröhre *C* über das untere Ende des Rohres *d e f* geschoben, so daß das letztere ungefähr 2 cm in die Meßröhre hineinragt. Haben sich die Schläuche bei *b* und *e* zusammengezogen, so taucht man die Röhre *a* in ein kleines, mit 20 ccm ausgekochter Eisenchlorürlösung gefülltes Becherglas und läßt durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes bei *b* ca. 15 ccm der Lösung in das Zersetzungsgefäß *A* einfließen. Hierauf taucht man die Röhre *a* in ein anderes, mit ausgekochter Salzsäure gefülltes Gläschen und läßt so viel von der Säure nachfließen, bis die Eisenchlorürlösung aus der Röhre *a b c* verdrängt ist. Man erwärmt nun den Kolben *A* schwach, bis sich die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufblähen, ersetzt dann den Quetschhahn bei *e* durch die Finger und läßt dann bei stärker werdendem Druck das entwickelte Stickoxydgas langsam in die Meßröhre *C* steigen. Schließlich wird stärker und so lange erhitzt, bis sich das Gasvolumen in *C* nicht mehr verändert. Ist dieses erreicht, so entfernt man die Röhre *e f* aus dem Meßrohre *C* und bringt dasselbe mittels eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens in einen großen, mit Wasser gefüllten Glaszylinder. Nach halbstündigem Stehen ermittelt man die Temperatur des Wassers, liest den Barometerstand ab und ebenso das Volumen des Stickoxydes, indem man das Rohr an einer Klemme so weit emporzieht, daß die Flüssigkeit in dem Rohre mit derjenigen im Zylinder in gleichem Niveau steht.

Das gefundene Volumen wird nach der Formel

$$v_1 = \frac{v\,(b—w)}{(1 + 0{,}00366\,t)\,760}$$

auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert, wobei v_1 das Volumen bei 0° und 760 mm Barometerstand, v das abgelesene Volumen, b den

Barometerstand in mm, w die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur des Wassers nach Celsius bedeutet, oder man benutzt zur Reduktion die Tabellen VIII bis X des Anhanges. Aus dem gefundenen Volumen erhält man die Salpetersäure in Milligrammen, wenn man v_1 mit 2,814 multipliziert.

Da im Wasser etwa vorhandene salpetrige Säure bei dieser Bestimmungsmethode ebenfalls als Salpetersäure gefunden wird, so muß man für jeden gefundenen Gewichtsteil salpetriger Säure (HNO_2) 1,340 Gewichtsteile Salpetersäure in Abzug bringen.

Eine von Frerichs (Arch. Pharm. 241, 47; 1903) für die Bestimmung der Salpetersäure in Wasser angegebene Methode (s. S. 517), welche darauf beruht, daß sich die im Wasser vorkommenden Nitrate durch Salzsäure sehr leicht in Chloride umwandeln lassen und ein Überschuß von Salzsäure schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt wird, so daß aus der Differenz aus dem Gesamtchlor und dem in diesem Rückstande vorhandenen Chlor die der vorhandenen Salpetersäure entsprechende Chlormenge berechnet werden kann, besitzt nach Müller (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 746; 1903) manche Unsicherheiten, welche diese Methode nicht empfehlenswert erscheinen lassen.

Bei geringen Mengen Salpetersäure empfiehlt sich die colorimetrische Prüfung, bezüglich deren auf die früher (S. 518; vgl. auch S. 855) mitgeteilte Methode von Lunge und Lwoff, welche die Brucinreaktion verwenden, hingewiesen sei.

Als gewichtsanalytische Methode dürfte diejenige mittels Nitron (Diphenylendiamidodihydrotriazol) (S. 518 und 788) in Frage kommen, nachdem Franzen und Löhmann nachgewiesen haben, daß organische Substanzen dabei nicht stören, wenn freie Schwefelsäure zugegen ist. 100 ccm oder auf 100 ccm eingedampftes Wasser werden zum Sieden erhitzt, darauf mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 10—12 ccm Nitronlösung (10 g Nitron in 100 ccm 5%iger Essigsäure) versetzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte (Eisschrank) werden die abgeschiedenen Krystalle von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_4HNO_3$ durch einen Goochtiegel abfiltriert, mit Eiswasser ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Durch Multiplikation des Gewichtes des Niederschlages mit 0,168 erhält man die in dem angewendeten Wasser vorhandene Menge Salpetersäure.

Für eine annähernde Bestimmung der Salpetersäure empfiehlt Fowler die zuerst von Horsley (Chem. News 7, 268; 1863), später von Stoddart ausgearbeitete Methode, nach welcher 10 ccm Wasser zunächst mit 0,2 g Pyrogallol vermischt und nun vorsichtig 2 ccm konz. Schwefelsäure und danach 0,1 g Natriumchlorid zugesetzt werden; je nach dem Gehalt an Salpetersäure tritt an der Schichtungsgrenze von Schwefelsäure und Wasser eine mehr oder weniger starke Rotfärbung auf. Die Intensität der Färbung entspricht dem Nitratgehalt.

e) Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak. Je 200 ccm oder bei geringhaltigen Wassern entsprechend größere Mengen des unfiltrierten und des filtrierten Abwassers werden

behufs Zerstörung der Salpetersäure in einem Schottschen Hartglaskolben von 500—600 ccm Inhalt mit etwas saurem schwefligsaurem Natrium, Eisenchlorid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt und bis auf 10—20 ccm eingekocht; darauf versetzt man den Rückstand mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und verfährt wie üblich bei der Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl-Methode. Die Differenz zwischen dem Stickstoffgehalt des unfiltrierten und des filtrierten Wassers gibt die Menge des in suspendierter Form vorhandenen Stickstoffs, der Stickstoffgehalt des filtrierten Wassers die Menge des in gelöster Form vorhandenen organischen und Ammoniakstickstoffs an.

f) Organisch gebundener Stickstoff (bzw. sogenanntes Albuminoidammoniak). Die Menge des sogenannten Albuminoidammoniaks ergibt sich als die Differenz von dem nach e) gefundenen organischen Stickstoff und dem Ammoniakstickstoff. Zur direkten Bestimmung verfährt man nach der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith (vgl. unter Trinkwasser S. 545).

g) Schwefelwasserstoff und Sulfide.

Bei einem geringen Gehalte an Schwefelwasserstoff bestimmt man denselben am besten colorimetrisch. Zu diesem Zwecke setzt man zu 100 ccm Wasser 1 ccm Nitroprussidnatrium (2 g pro 1 l Wasser) und vergleicht die entstehende Violettfärbung mit einer Farbenskala, deren verschiedene Farbentöne einen bestimmten Gehalt an Schwefelwasserstoff angeben (vgl. auch S. 575).

Die Titration des Schwefelwasserstoffes mit Jodlösung in Wasser mit viel organischen Stoffen ist nicht genau. Man kommt hier annähernd zum Ziel, wenn man zunächst in einem Vorversuch feststellt, wieviel Jodlösung man bei 200 ccm Wasser annähernd bis zur Blaufärbung gebraucht. Darauf gibt man diese ungefähre Menge titrierter Jodlösung in einen Kolben, setzt rasch 200 ccm des zu untersuchenden Wassers zu, schüttelt gut durch, setzt Stärkelösung zu und läßt noch so viel Jodlösung zufließen, bis die Blaufärbung eintritt.

Man kann auch zu dem Abwasser ammoniakalische Silberlösung setzen, das ausgeschiedene Schwefelsilber abfiltrieren, in Salpetersäure lösen und das Silber wieder als Chlorsilber fällen und wägen. 1 g AgCl = 0,1189 g Schwefelwasserstoff. Aber auch diese Methode ist ungenau, weil die organische Substanz des Abwassers leicht Silberlösung reduziert.

Freier Schwefelwasserstoff wird am besten in der Weise nachgewiesen, daß man mittels Natronlauge gereinigte kohlensäurefreie Luft durch das Wasser leitet, den Schwefelwasserstoff der abströmenden Luft als Bleisulfid bindet und in üblicher Weise bestimmt. Im Rückstand werden die löslichen Sulfide durch Versetzen mit einer Lösung von Zinkacetat und Essigsäure in Zinksulfid übergeführt oder unter Berücksichtigung der bereits vorhandenen Sulfate oxydiert, die Schwefelsäure als Bariumsulfat gewogen und auf Schwefel oder Schwefelwasserstoff umgerechnet (vgl. Weigelt, Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Berlin 1900, 20).

Eine gewichtsanalytische Methode, welche auch zur Bestimmung der Sulfide, z. B. in Schlammproben, dienen kann, beschreibt Emmerling wie folgt: Eine abgemessene Menge Wasser oder ein abgewogener Teil Schlamm wird in einen Kolben gebracht, der im doppeltdurchbohrten Pfropfen einen mit Salzsäure gefüllten Tropftrichter und ein bis fast auf den Boden gehendes Rohr enthält, welches mit einem Kohlensäureapparat verbunden ist. Andererseits ist der Kolben durch ein am Hals angeschmolzenes Rohr mit einem Glasrohr verbunden, welches Glasperlen enthält, die aus einem Tropftrichter mit Bromsalzsäure befeuchtet werden. Nachdem aus dem ersten Kolben die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, welche freien Schwefelwasserstoff zum Teil schon in die Glasröhre, welche die mit Bromsalzsäure befeuchteten Glasperlen enthält, überführt, läßt man Salzsäure zu dem Wasser bzw. Schlamm fließen und erwärmt zuletzt dieses Gemisch. Der freigewordene Schwefelwasserstoff wird durch die Bromsalzsäure zu Schwefelsäure oxydiert. Danach wird die gebildete schwefelsaure Flüssigkeit gesammelt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade von dem größten Teil der Salzsäure befreit und darauf nach entsprechender Verdünnung die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Für die Bestimmung von Schwefelnatrium, das infolge der Anwendung bei der Enthaarung der Felle in den Äscherabwässern der Lederfabriken vorkommen kann, empfiehlt Tillmanns die Titration des Abwassers mit $n/_{10}$-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Nach der Gleichung: $Na_2S + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S$ entspricht 1 ccm $n/_{10}$-Salzsäure 3,903 mg Na_2S.

Ist neben Schwefelnatrium noch Ätzkalk vorhanden, so titriert man einmal die Gesamtalkalinität mit Salzsäure und Methylorange. Ein zweiter Teil des Abwassers wird mit überschüssigem Cadmiumnitrat gefällt; der aus Schwefelcadmium und Cadmiumhydroxyd bestehende Niederschlag wird abfiltriert, vom Filter abgespritzt, in Wasser aufgeschwemmt und dann darin der Schwefelwasserstoff nach der Jodmethode bestimmt. Die verbrauchte Menge $n/_{10}$-Jodlösung wird von den für die Gesamtalkalinität verbrauchten ccm $n/_{10}$-Salzsäure abgezogen und die Differenz auf Kalk berechnet; 1 ccm $n/_{10}$-Salzsäure = 28,04 mg CaO.

h) Schweflige Säure.

a) Freie schweflige Säure. 250—500 ccm Wasser werden mit vorgelegtem Kühler in frischbereitete Jodlösung oder Bromwasser mit eingetauchtem Vorstoß bis etwa auf die Hälfte abdestilliert; das Destillat wird mit Salzsäure angesäuert und darin die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

b) Gebundene schweflige Säure. Zur Bestimmung wird der Rückstand mit Phosphorsäure angesäuert und in gleicher Weise destilliert wie unter a.

Wenn die schweflige Säure zugleich in freiem Zustande und in sauren oder neutralen Salzen vorhanden ist, so kann bei der direkten Destillation ein Teil der gebundenen schwefligen Säure mit abgespalten werden,

so daß in diesem Falle eine genaue Trennung beider Formen nicht erreicht wird.

i) Thioschweflige Säure.

In Abwässern von Lederfabriken, die nach dem Zweibad-Chromverfahren arbeiten, ist neben freier Säure und Chromisalzen meistens Natriumthiosulfat in größerer Menge vorhanden. Zur Bestimmung desselben wird nach Tillmanns ein abgemessenes Volumen Abwasser mit festem Kalkhydrat versetzt und durchgeschüttelt. Das ausgeschiedene Chromhydroxyd wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssiger $n/_{10}$-Jodlösung (12,692 g Jod und 20 g Jodkalium pro 1 l gelöst) versetzt. Nach kurzem Umschütteln muß die Flüssigkeit noch gelb gefärbt sein. Darauf setzt man Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß an Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurück.

k) Chlor.

a) Gebundenes Chlor: 100 ccm des filtrierten Wassers — oder bei hohem Chlorgehalt entsprechend weniger — werden zum Kochen erhitzt, mit wenig Kaliumpermanganat versetzt und weiter gekocht, bis die Flüssigkeit bei flockiger Abscheidung der Manganoxyde klar erscheint. Bleibt die Flüssigkeit infolge eines zu großen Zusatzes von Kaliumpermanganat rötlich gefärbt, so erreicht man die Entfärbung durch Zusatz von wenig absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit wird filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und mit $n/_{10}$-Silberlösung titriert (S. 169 u. 508). 1 ccm $n/_{10}$-Silberlösung = 0,003546 (log = 0,54974 — 3) g Chlor.

Hat man zur Oxydation der organischen Substanzen viel Kaliumpermanganat gebraucht, und besitzt das Filtrat eine alkalische Reaktion, so kann man das Chlor entweder nach der Neutralisation des Filtrates mit Salpetersäure in der angegebenen Weise titrimetrisch bestimmen, oder aber man bestimmt das Chlor in solchem Falle besser gewichtsanalytisch oder maßanalytisch nach Volhard (S. 169).

Wenn es sich um die Feststellung des an Magnesium gebundenen Chlors handelt, wie es bei den durch Kaliendlaugen verunreinigten Wassern der Fall sein kann, so kann man zum Nachweise nach einem Vorschlage von Pfeiffer (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 435; 1909) die Eigenschaft des Magnesiumchlorids benutzen, bei einstündigem Erhitzen auf 400—450° mit dem Krystallwasser alles Chlor in Form von Salzsäure abzuspalten, während alle anderen vorhandenen Chloride bestehen bleiben. Damit die entstehende Salzsäure nicht durch etwa vorhandenes Calciumcarbonat gebunden wird, ist das Wasser zunächst mit $n/_{10}$-Schwefelsäure genau zu neutralisieren; darauf wird es eingedampft und der Abdampfrückstand auf 400—450° im Sandbad erhitzt. Die Differenz aus dem Chlorgehalt des Wassers und des erhitzten Rückstandes gibt die Menge des Magnesiumchlorids an, und zwar ist 1 Teil Chlorverlust = 1,344 (log = 0,12840) Teile Magnesiumchlorid. Emde und Senst beanstanden (Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 2038, 2236; 1909) die Brauchbarkeit dieses Verfahrens.

b) Freies Chlor. 100—500 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 1 g Jodkalium und Salzsäure — Schultz (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 833; 1903) empfiehlt für die Feststellung des wirksamen Chlors in den mit Chlorkalk desinfizierten Abwässern Essigsäure zum Ansäuern — versetzt und das freigewordene Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfatlösung titriert; dabei läßt man letztere bis zur schwachen Gelbfärbung zufließen, setzt dann frisch bereitete kalte Stärkelösung hinzu und titriert bis zur Entfärbung. 1 ccm $n/_{10}$-Thiosulfatlösung = 0,003546 g Chlor. Diese Methode gibt für Abwässer hinreichend genaue Resultate.

L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 22; 1915) versetzt 250 ccm Wasser und ebensoviel destilliertes Wasser mit 1—2 Tropfen sehr verdünnter Methylorangelösung (1 : 5000) und säuert dann mit 2—3 ccm 10%iger Salzsäure an. Bei Vorhandensein von Hypochloriten tritt sehr bald Entfärbung ein, während die Vergleichsflüssigkeit blaß rosenrot gefärbt ist. Ozon wirkt auch entfärbend, Wasserstoffsuperoxyd nicht. Braunsteinhaltiges Wasser reagiert ebenso; manganhaltiges Wasser wird deshalb erst nach Klärung mit Alaun geprüft. Nitrite stören, sind aber in einem mit Chlorkalk behandelten Wasser nicht vorhanden.

Die Untersuchung eines Abwassers auf freies Chlor hat stets sofort zu geschehen, da schon nach kurzem Stehen des Abwassers der Gehalt daran stark zurückgehen kann.

l) Die übrigen Mineralstoffe.

Die Bestimmung von Blei, Kupfer, Eisen, Chrom, Zink, Mangan, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Schwefelsäure erfolgt nach den allgemein üblichen Methoden. Sind die betreffenden Bestandteile nur in sehr geringer Menge im Wasser vorhanden, so ist stets eine entsprechend größere Menge Wasser unter Zusatz einer geeigneten Säure für die Bestimmung vorher einzudampfen.

Die Phosphorsäure bestimmt man, indem man je nach dem Gehalt $^1/_2$—2 l Wasser in einer Platinschale zur Trockne verdampft, den Trockenrückstand mit Soda und Salpeter schmilzt, die Schmelze in Salpetersäure löst und in der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak fällt.

Zur Bestimmung des Arsens wird eine bestimmte Menge Abwasser mit etwas Natronlauge versetzt, auf ein kleines Volumen verdampft, danach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Marshschen Apparat geprüft.

Man kann auch nach Emmerling ein Abwasser, welches keine freie Salzsäure enthält, ohne Zusatz auf wenige Kubikzentimeter eindampfen, in einem Kölbchen mit Watteverschluß mit sterilem Kartoffelbrei oder sterilem Brot mischen und darauf mit Sporen des Schimmelpilzes Penicillium brevicaule impfen. Bei mäßig warmer Temperatur entstehen, wenn Arsen vorhanden ist, widerlich riechende, flüchtige Arsenverbindungen. Diese Prüfung durch den Geruch ist sehr empfindlich.

m) Eiweißverbindungen, Fett, Zucker, Stärke, Hefe.

Zum Nachweis von Eiweißverbindungen in Abwässern bedient man sich am zweckmäßigsten der Biuretreaktion. Man versetzt das Wasser mit sehr viel konzentrierter Natronlauge und einigen Tropfen einer 1%igen Lösung von Kupfersulfat; bei Gegenwart von Eiweißverbindungen tritt eine rotviolette Färbung ein.

Man kann den Nachweis von Eiweißverbindungen in Abwässern auch mit Hilfe des Millonschen Reagens (eine Lösung von 1 Teil Quecksilber in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht, welche mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt wird) führen, da hierdurch bei Gegenwart von Eiweißverbindungen die Lösung rosenrot gefärbt wird. Bei der Untersuchung wird das Abwasser eingedampft — bei kalkhaltigen Wassern nach dem Sättigen mit Kohlensäure —, darauf, falls Schwefelwasserstoff vorhanden ist, mit Bleiessig gefällt und bei 60° C mit dem Millonschen Reagens versetzt. Proskauer (vgl. Weigelt, Vorschriften usw. a. a. O.) empfiehlt den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit Bleiglätte fortzuschaffen und eventuell auch durch die Biuretreaktion oder durch Ferrocyankalium und Essigsäure auf gelöstes Eiweiß, jedenfalls aber in dem Niederschlage auf ungelöstes Eiweiß zu prüfen. Man fällt bei Anwesenheit von durch Bleisalze fällbaren Eiweißstoffen mit sehr wenig Bleiessig unter Erhitzen, wäscht den Niederschlag aus und verdaut ihn in 0,5% Milchsäure enthaltender Flüssigkeit mit Pepsin; im Filtrat stellt man dann die Biuretreaktion an.

Zur Bestimmung des Fettes in Abwässern wird das Wasser im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, sodann unter Beimischung von reinem Sand und Umrühren vollständig eingetrocknet. Schlammproben werden ebenfalls gut mit Sand gemischt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die eingetrocknete Masse wird sodann im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Äther extrahiert.

Farlan und Mears (Chem. Centr.-Bl. **1905**, II, 1049) geben zu 1 oder 2 l Wasser (je nach dem Fettgehalt) 5 ccm einer Eisenlösung (10 g Eisen in 200 ccm Salzsäure gelöst, die Lösung in der Hitze mit Salpetersäure oxydiert und nach dem Abkühlen auf 1 l aufgefüllt), erhitzen bis nahe zum Sieden, fügen überschüssiges Ammoniak hinzu, kochen 2 Minuten und filtrieren den Niederschlag ab, der sämtliches Fett enthält. Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird im Soxhletschen Apparat in üblicher Weise extrahiert.

Die Prüfung der Abwässer auf Zucker geschieht nach der Konzentration mit Fehlingscher Lösung. Auch die Schichtprobe mit α-Naphthol und konz. Schwefelsäure (Violettfärbung) kann rasch und scharf zum qualitativen Nachweis von Zucker dienen.

Stärke und Hefe werden nach dem Zentrifugieren des Abwassers mikroskopisch nachgewiesen.

n) Sauerstoff.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs ist das Verfahren von L. W. Winkler besonders zu empfehlen. Die Methode

beruht darauf, daß Manganohydroxyd bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydiert wird, welches letztere durch Salzsäure in Manganichlorid übergeführt wird; dieses aber zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor, das Chlor setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, und das Jod wird durch Thiosulfatlösung titriert. Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung wird auf den Abschnitt „Trinkwasser" S. 568 verwiesen werden.

Müller (Forschungsber. a. d. biolog. Station zu Plön **10**, 177; 1903) hat einen „Tenax" genannten Apparat (Fig. 5) zur Bestimmung der im Wasser vorhandenen Gase konstruiert, welchem ein von dem Deutschen Fischereiverein ausgeschriebener Preis zuerkannt worden ist. Dieser Apparat soll die Bestimmung der Gase außerhalb des Laboratoriums sicher und schnell gestatten und ist jedenfalls da, wo annähernde Werte genügen, brauchbar. Müller beschreibt denselben in folgender Weise:

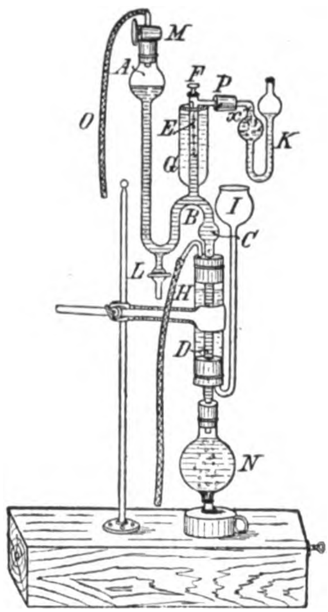


Fig. 5. Tenaxapparat.

Der Hauptbestandteil des Tenaxapparates ist die nebenstehend in Fig. 5 in $^1/_{10}$ natürl. Größe wiedergegebene Tenaxbürette. Sie besteht aus einem 10 mm weiten, im mittleren Teil U-förmig gebogenen Sperr-Rohr *A B C D*, das sich oben zu dem Eingußtrichter *A* erweitert, unten bis auf 4 mm verjüngt und bei *C* kugelförmig aufgeblasen ist. Am Scheitel der Biegung bei *B* ist das 4 ccm fassende, in $^1/_{10}$ ccm geteilte Meßrohr *E* angesetzt, welches oben durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen *F* geschlossen wird. Dieser Stopfen dient zugleich als Hahn und gestattet durch Umdrehen das Innere der Bürette mit dem capillaren Ansatzröhrchen *P* in Verbindung zu setzen. Das Meßrohr ist von dem Kühlbecher *G* umschlossen; ebenso steckt der untere Teil des Sperrrohrs in einem Kühler *H*, dem das Kühlwasser durch das Trichterrohr unten zugeführt wird, um oben durch ein gebogenes Glasrohr und einen Schlauch abzufließen. An der abwärts gerichteten Biegung ist der Ablaßhahn *L* angesetzt. Das Ganze wird in senkrechter Stellung in ein Stativ gespannt.

Die zu untersuchende Wasserprobe befindet sich unter einem durchbohrten Kautschukstopfen in einem Kölbchen *N* von 100 ccm Fassung. Nach Entfernung des in der Bohrung steckenden Verschlußstäbchens schiebt man Stopfen nebst Fläschchen von unten auf das verjüngte Ende des Sperr-Rohrs, wie Fig. 5 es zeigt. Nunmehr gießt man bei *A* Erdöl ein, bis dasselbe nach Ausfüllung des unteren Rohrendes in das Meßrohr steigt. Man führt nach Öffnung des Stöpsels *F* so lange mit

dem Eingießen fort, bis das Öl dicht an die Capillare des Ansatzes *P* reicht, worauf man den Stöpsel in Verschlußstellung mit der Vorsicht wieder einsetzt, daß kein Luftbläschen unter demselben abgefangen wird. Jetzt kann, nachdem noch der Kühler *H* und der Becher *G* mit Kühlwasser gefüllt sind, das Auskochen der Gase beginnen. Man bringt mit großer Flamme den Inhalt schnell bis zum Sieden und kocht dann mit ganz klein gemachter Flamme 10 Minuten lang aus. Schon während des Erhitzens und beim Beginn des Kochens ist die Hauptmenge der Gase in Form größerer Blasen in das Meßrohr emporgestiegen, wobei die verdrängte Sperrflüssigkeit nach *A* hinübertritt. Beim Auskochen muß sich oben im Kölbchen und im unteren Teil des Rohres *C D* ein wasserleerer Dampfraum bilden; doch soll man darauf achten, daß die Trennungsfläche von Öl und Wasser nicht über die Erweiterung *C* hinaufsteigt. So oft dies eintritt, entfernt man die Flamme auf einige Sekunden, worauf das Wasser, den Dampfraum ausfüllend, wieder aus dem Rohr zurückschnellt. Im Verlauf und nach Beendigung des Auskochens wird eine Portion kaltes Wasser durch den Kühler *H* gegossen.

In solcher Weise ist der ganze Gasgehalt der Probe ausgetrieben und im Meßrohr gesammelt. Um das Volumen abzulesen, muß zunächst aus dem Hahn *L* so viel Öl in das dafür bestimmte Fläschchen abgelassen werden, daß es im offenen Schenkel ebenso hoch steht wie im Meßrohr. Dann muß man mindestens 5 Minuten warten, damit die an der Wandung des Meßrohres hängende Flüssigkeit herabläuft. Außerdem muß die Kuppe der Trennungsfläche klar werden. Es bilden sich nämlich in dem dickflüssigen Öl Blasen, welche nur langsam verschwinden. Wenn man es eilig hat, kann man in folgender Weise nachhelfen. Man schließt die Eingußöffnung *A*, wie in der Figur gezeichnet, mit dem mit Hahn *M* und Schlauch *O* versehenen Kautschukstopfen. Saugt man dann in schnellen Absätzen an dem Schlauch, wodurch die Kuppe im Meßrohr ein wenig heruntergeht, um wieder zurückzuschnellen, so wird schon nach 5 Minuten wenigstens der Scheitel der Kuppe sichtbar sein. Nun liest man den Stand der Kuppe ab, gleichzeitig die Temperatur an dem kleinen in den Becher *G* gebrachten Thermometer. Dazu wird der Barometerstand notiert. Damit sind die Daten für das Gesamtvolumen gegeben.

Nun folgt die Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption in einer Gaspipette *K* von der aus der Figur ersichtlichen Form und Größe. Sie ist bis zum Knie ihrer Capillare mit einer Lösung gefüllt, welche aus 1 Vol. 10$^0/_0$igem Salmiakgeist, 1 Vol. einer gesättigten Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammon und 2 Vol. Wasser besteht. Außerdem enthält die Kugel Spiralen von Kupferdraht, welche die eigentlichen Vermittler der Sauerstoffabsorption sind. Die Pipette ist mittels eines Stückes dickwandiger Kautschukcapillare mit dem Ansatz *P* des Meßrohres verbunden und bleibt bei einer Reihe aufeinander folgender Analysen daran sitzen. Nach zehn Bestimmungen muß die Flüssigkeit erneuert werden. Die an sich farblose Lösung wird durch Sauerstoffaufnahme blau.

Es ist nun ohne weiteres einleuchtend, wie man nach Aufdrehen des Hahns *F* das Gas durch Blasen an *O* aus dem Meßrohr in die Pipette hinuntertreiben und umgekehrt durch Saugen wieder zurückziehen kann. Man beachtet dabei, daß weder Öl nach der Pipette, noch Absorptionsflüssigkeit in das Meßrohr gelangt, was übrigens nicht das Resultat, sondern nur die Sauberkeit beeinträchtigen würde. Man treibt also das Gas in die Pipette, zieht es nach 2 Minuten zurück, um es sofort nochmals auf 5 Minuten hinüberzutreiben. Jetzt ist aller Sauerstoff absorbiert, und nach 5 Minuten Warten kann das Volum des Stickstoffs abgelesen werden.

Schließen sich mehrere Bestimmungen an, sei es sofort oder nach Stunden und Tagen, so bleibt das Öl im Apparat und das Kölbchen an seinem Ort. Nach Schließen der Hähne läßt sich das Kölbchen abziehen, ohne daß Öl ausfließt, und ein anderes mit einer neuen Probe aufstecken, worauf dann die Arbeit weiter geht, wie vorhin beschrieben wurde.

Wenn das Meßrohr nach einer Bestimmung sehr verschmiert erscheint, wird es mit einem Röllchen Fließpapier ausgewischt, nachdem durch Saugen an *O* und Schließen von *M* das Öl heruntergebracht ist. Falls die Bestimmungen sofort aufeinander folgen, läßt man nach dem Auskochen das Kölbchen in kaltes Wasser tauchen, damit es beim Beginn der neuen Operation abgekühlt ist. Auch aus dem Kühlbecher wird das Wasser, falls es sich erheblich über die Temperatur der Umgebung erwärmte, mittels eines Schlauches abgehebert und durch kaltes Wasser ersetzt.

Es erübrigt nun festzustellen, welche Genauigkeit den mit dem Tenax erhaltenen Ergebnissen beizumessen ist. Was zunächst die Ablesung betrifft, so sind die 0,1 ccm entsprechenden Teilstriche des Meßrohres weit genug auseinander, um mit Sicherheit 0,01 abschätzen zu können, wobei dank der auf der Rückseite angebrachten korrespondierenden Teilung die normale Lage der Visierlinie gesichert ist. Nun bleibt noch die Korrektion wegen der Kuppelwölbung, von welcher übrigens die Sauerstoffzahl, als Differenz zweier Ablesungen, gar nicht berührt wird. Man kann nun selbst sowohl die Größe dieser Korrektion als die Richtigkeit der Teilung mit Hilfe eines kleinen geprüften Meßzylinders von der Weite des Meßrohres feststellen. Man setzt den Apparat ohne die Pipette zusammen und füllt ihn ganz mit Öl, so daß dies beim Einsetzen des Stopfens in die Eingußöffnung bis in den Hahn *M* steigt, den man dann schließt. Nun dreht man *F* auf und läßt aus *L* kleine Portionen Öl in den Meßzylinder fließen und vergleicht nach genügendem Abwarten die Ablesungen. Nebenbei bemerkt darf kein Tropfen an *L* hängen bleiben; man muß in dem Moment abbrechen, in dem sich ein Tropfen loslöste. Auch gibt man, um von dem Meniscus im Zylinder unabhängig zu sein, vorab so viel Öl hinein, daß die Kuppe genau auf 1,00 einsteht. Läßt man nun aus dem Apparat so viel Öl in den Zylinder, daß es z. B. bei 2,55 steht, und liest man oben am Meßrohr 2,63 ab, so beträgt die Korrektion — 0,08. Dieser Betrag ist übereinstimmend bei einer größeren Anzahl Tenaxbüretten festgestellt.

Hinsichtlich der beim Tenaxapparat befolgten Methode ist zu beachten, daß die Gase in der Sperrflüssigkeit nicht ganz unlöslich sind. Wenn man luftgesättigtes gewöhnliches Brennpetroleum nimmt, erhält man bei sauerstoffreichen Gasen etwas zu wenig, bei sauerstoffarmen Gasen etwas zu viel Sauerstoff. Obwohl dieser Fehler in den meisten Fällen praktisch belanglos ist, verwenden wir trotz seiner unangenehmen Schaumbildung das unter dem Namen Vaselinöl bekannte, hochsiedende Petroleumdestillat vom spez. Gew. 0,87. Dieses löst den Sauerstoff so wenig und so langsam, daß bei den im Tenaxapparat obwaltenden Verhältnissen ein bemerkbarer Fehler nicht eintritt[1]).

Für die Beurteilung des Verunreinigungsgrades durch leicht zersetzliche, organische Stoffe kann die Feststellung der Sauerstoffzehrung, d. h. die Abnahme des freien Sauerstoffs in einem Wasser nach einer bestimmten Zeit bei gewöhnlicher Temperatur (12—20°) wertvolle Anhaltspunkte geben; mit der Zunahme der zersetzungsfähigen organischen Stoffe steigt das Sauerstoffdefizit, d. h. die Differenz zwischen der bei der betreffenden Temperatur im Wasser gelösten Sauerstoffmenge und der bei der Entnahme gefundenen Sauerstoffmenge. Man verfährt bei der Ermittlung der Sauerstoffzehrung in der Weise, daß man in an derselben Stelle entnommenen Wasserproben einmal sogleich nach der Probenahme, sodann je nach der Verunreinigung des Wassers nach 6, 12, 24, 48 und 72 Stunden die Menge des gelösten Sauerstoffs feststellt. Die Differenz zwischen dem Sauerstoffgehalt in den sogleich nach der Entnahme und in der späteren Zeit untersuchten Wasserproben ist die Sauerstoffzehrung für die zwischen den beiden Untersuchungen liegende Zeit; sie wird am besten auf eine Stunde umgerechnet.

o) Organischer Kohlenstoff.

Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß die Menge des zur Oxydation verbrauchten Kaliumpermanganats kein genaues Maß für die Menge der im Wasser vorhandenen organischen Stoffe ist; es erfordern nicht nur die einzelnen in einem Wasser möglicherweise vorkommenden organischen Kohlenstoffverbindungen verschiedene Mengen Sauerstoff zur Oxydation, sondern auch verschiedene unorganische Verbindungen, wie z. B. Ferro-, Nitrit- und Schwefelverbindungen, die nicht selten in einem Abwasser vorkommen, nehmen Sauerstoff des Kaliumpermanganats zur Oxydation in Anspruch. Um für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs ein sicheres Verfahren zu schaffen, hat König (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 4, 193; 1901) eine Methode von Degener (Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. d. Deutschen Reiches 1882, 59) vervollständigt, welcher der Gedanke zugrunde lag, den sämtlichen Kohlenstoff der organischen Verbindungen nach Entfernung der fertig gebildeten Kohlensäure durch oxydierende Mittel in Kohlensäure überzuführen, diese durch Natronkalk (bzw.

---

[1]) Der Apparat wird von Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau (Thür.) und Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin geliefert.

Kalilauge) zu binden und gewichtsanalytisch zu bestimmen. König verfährt in folgender Weise:

a) Organischer Kohlenstoff im filtrierten Wasser. 500 ccm des Wassers werden, wenn es trübe ist, durch einen großen Goochschen Porzellan- oder Metalltiegel von etwa 100 ccm Inhalt (vgl. S. 40) mit Asbestfilter unter Anwendung der Saugpumpe schnell[1]) filtriert und der abgesaugte Rückstand im Tiegel mit etwas destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat gibt man in einen Rundkolben *k*, setzt 10 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu und verbindet (vgl. Fig. 6)

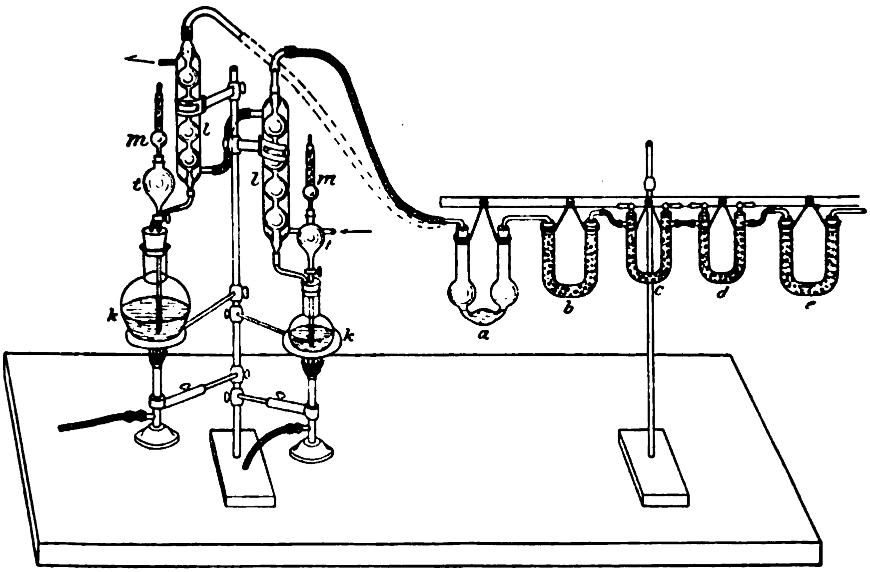


Fig. 6. Kohlenstoffbestimmungs-Apparat.

mit dem Kühler, aber ohne die Verbindung mit dem übrigen Teile des Apparates herzustellen. Das Wasser wird — bei offenem Kühlrohr — zuerst eine halbe Stunde unter fortwährendem Kühlen gekocht, bis alle fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben ist. Darauf läßt man erkalten, setzt 3 g Kaliumpermanganat, 10 ccm einer 20%igen Mercurisulfatlösung[2]), sowie noch weitere 40 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und verbindet wiederum mit dem Kühler. Jetzt aber stellt man die Verbindung des Kühlers mit den Röhren her, wie es Fig. 6 zeigt. Die Peligotsche Röhre *a* ist bis zum unteren Ende der großen Kugel mit etwa 20 ccm konz. Schwefelsäure gefüllt; die Röhre *b* enthält Chlor-

[1]) Bei schwer filtrierenden Flüssigkeiten kann man die Filtration unter Umständen durch Fällen mit einer Lösung von Eisen- und Aluminiumalaun und Dinatriumphosphat ohne Beeinträchtigung der Ergebnisse unterstützen.

[2]) Dieser Zusatz erfolgte, weil erfahrungsgemäß bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl die Quecksilbersalze die Verbrennung wesentlich unterstützen.

calcium, *c* und *d* Natronkalk, *e* zur Hälfte Natronkalk und zur Hälfte Chlorcalcium. Der Kolben *k* ist mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Glasrohr zum Kühler führt, während durch die andere Öffnung ein Glastrichterrohr *t*, welches oben ein mit Natronkalk gefülltes Glasrohr *m* trägt, bis nahezu auf den Boden des Kolbens reicht; das Glasrohr soll die von links zutretende Luft von Kohlensäure befreien; der Kühler dient zur Verdichtung der Wasserdämpfe, die Röhren *a* und *b* sollen die letzten Reste Wasserdampf beseitigen, während die Röhre *e* den Zutritt von Wasser und Kohlensäure von rechts her abhält. Die Röhrchen *c* und *d* dienen zur Bindung der durch die Oxydation gebildeten Kohlensäure; sie werden daher vor und nach dem Versuche gewogen. — Man kann auch konz. Kalilauge im Liebigschen Kaliapparate zur Bindung der Kohlensäure verwenden, indessen hat Kalilauge den Übelstand, daß sie beim Stoßen der Flüssigkeit, was häufig bei der Oxydation der Schwebestoffe in dem kleinen Kölbchen stattfindet, leicht verspritzen kann. — Nach Verbindung des Apparates erwärmt man den Kolben *k* mit kleiner Flamme, so daß nur langsam und gleichmäßig Gasblasen sich entwickeln. Wenn nach einigem Kochen der Flüssigkeit die Gasentwicklung aufhört, und die Flüssigkeit in die Röhre *a* zurückzusteigen beginnt, stellt man für einen Augenblick die Flamme unter dem Kolben *k* weg, verbindet mit einem Aspirator, öffnet den Hahn am Trichterrohr *t* und leitet so lange — etwa $^1/_2$ Stunde — einen schwachen kohlendioxydfreien Luftstrom durch, bis alle Kohlensäure aus dem Apparate entfernt und durch die Natronkalkröhren *c* und *d* zur Bindung gelangt ist. Während des Durchleitens der Luft kann der Inhalt in Kolben *k* durch eine kleine Flamme bei gutem Kühlen in schwachem Sieden erhalten werden, um die Entfernung der Kohlensäure aus dem Kolben, Kühler usw. zu unterstützen. Die mit Glashähnen versehenen Röhren *c* und *d* werden nach Beendigung des Versuches weggenommen, geschlossen etwa eine halbe Stunde beiseite gestellt, dann kurze Zeit geöffnet, wieder geschlossen und gewogen.

Sind flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen vorhanden, die sich in ähnlicher Weise wie Kohlensäure nicht wieder mit den Wasserdämpfen verdichten sollten, so würde man zu wenig organischen Kohlenstoff finden. In einem solchen Falle muß man die fertig gebildete Kohlensäure und den organischen Kohlenstoff nach sofortigem Zusatz von Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Mercurisulfat zusammen, in einer zweiten, gleich großen Menge Wasser die fertig gebildete Menge Kohlensäure für sich allein bestimmen und aus der Differenz beider Kohlensäuremengen den organischen Kohlenstoff durch Multiplikation mit 0,2728 berechnen.

b) Organischer Kohlenstoff in den Schwebestoffen. Man gibt den bei der Filtration von 500 ccm Abwasser im Goochschen Tiegel erhaltenen Rückstand samt Asbestfilter in ein etwa 250 ccm großes Kölbchen *k*, setzt 10 ccm 20%ige Mercurisulfatlösung, 5 g Chromsäure oder 10 ccm einer 50%igen Chromsäurelösung zu, verbindet das kleine Kölbchen mit dem Kühler und den letzteren mit den Absorptionsröhren (Fig. 6, S. 620). Darauf läßt man unter starker Durchleitung

von Kühlwasser durch das Trichterrohr *m* langsam 50 ccm konz. Schwefelsäure zufließen, erwärmt anfänglich mit sehr kleiner, zuletzt mit stärkerer Flamme, bis keine Gasblasen mehr durch die Peligotsche Röhre aufsteigen. Man verbindet nun mit dem Aspirator, leitet langsam Luft durch und verfährt weiter wie unter a.

Enthalten die Schwebestoffe Calcium- oder Magnesiumcarbonat, so kocht man vor dem Zusatz von Chromsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

p) Kohlensäure.

Die Bestimmung der fertig gebildeten Kohlensäure kann nach König in der unter o) angegebenen Weise erfolgen. Dabei wird der Kolben *k* durch das Kühlrohr von Anfang an mit den Absorptionsröhren verbunden. Die Röhren *c* und *d* werden dann vor und nach dem Auskochen des Wassers mit alleinigem Zusatz von Schwefelsäure gewogen.

Die qualitative Prüfung auf freie Kohlensäure, die quantitative Bestimmung derselben, sowie die der freien und halbgebundenen Kohlensäure und Gesamtkohlensäure sind im einzelnen unter „Trinkwasser" angegeben.

q) Cyanverbindungen.

Zuckerraffinerien, welche Melasseschlempe auf Cyanverbindungen verarbeiten, lassen Abwässer ab, die Cyanverbindungen in nachteilig wirkender Menge enthalten. Die qualitative Prüfung der Abwässer auf Cyanverbindungen durch Fällung von Berlinerblau mit Eisenoxydulsalz und Natronlauge und darauffolgenden Zusatz eines Eisenoxydsalzes und einer Säure ist nach dem Bericht von Rubner und von Buchka (Mitt. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 28, 338; 1908) weder empfindlich noch zuverlässig genug; sie hat nur den beschränkten Wert einer Vorprobe und ist in folgender Weise auszuführen: 50 ccm Wasser werden mit 1 ccm einer 10%igen Ferrosulfatlösung und $^1/_2$ ccm einer 10%igen Natronlauge versetzt; nach etwa 5 Minuten wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Eine dabei eintretende, selbst vorübergehende Blaufärbung zeigt das Vorhandensein von Cyanverbindungen an.

Für die quantitative Bestimmung der giftigen Cyanverbindungen eignet sich nach Rubner und von Buchka folgendes Verfahren: 500 ccm Wasser werden nach Zusatz von 50 g Natriumcarbonat aus einem Literkolben mit einfachem Aufsatz unter Vorlage von 2 ccm $n/_{10}$-Silbernitratlösung und etwa 10 ccm verdünnter Salpetersäure destilliert, bis das Destillat 100 ccm beträgt. Wenn das Destillat keinen Niederschlag gibt, enthält es weniger als 0,5 mg Cyankalium im Liter; unter diese Grenze zu gehen, erscheint auf Grund der toxikologischen Beurteilung der Blausäure nicht nötig. Entsteht bei der Destillation in der Vorlage ein Niederschlag von Cyansilber, so wird dieser abfiltriert und in einem aliquoten Teile des Filtrates das überschüssige Silbernitrat nach Volhard titrimetrisch bestimmt. Da bei der Verwendung von

frischen Kautschukstopfen das Destillat zuweilen an sich schon eine Opalescenz oder schwache Trübung zeigen kann, so sind Kautschukstopfen bei den in Anwendung kommenden Apparaten zu vermeiden.

Zu Bestimmungen des Gesamtgehaltes an Cyanverbindungen werden 500 ccm Wasser nach Zusatz von 50 ccm etwa 50%iger Schwefelsäure aus einem Literkolben mit einfachem Aufsatz unter Vorlage von etwa 10 ccm Wasser, welche etwa $^1/_2$ ccm 10%ige Natronlauge enthalten, destilliert, bis das Destillat 100 ccm beträgt. Das alkalisch reagierende Destillat darf höchstens $^1/_2$ ccm $n/_{10}$-Silbernitratlösung bis zum Eintritt einer Trübung verbrauchen; dann ist im Liter höchstens ein 13 mg Cyankalium entsprechender Gehalt an Gesamtcyanverbindungen vorhanden, welcher zulässig erscheint, wenn nicht der Gehalt an giftigen Cyanverbindungen die Grenze von 0,5 mg Cyankalium im Liter überschreitet. Wird bei der Prüfung auf Gesamtcyanverbindungen mehr Silbernitratlösung als angegeben verbraucht, so wird mit der Zugabe der Silbernitratlösung bis zur eintretenden Trübung fortgefahren und die Menge an Gesamtcyanverbindungen aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Silbernitratlösung nach Liebig berechnet.

Die ungiftigen Cyanverbindungen in den Abwässern werden aus der Differenz der Gesamt- und giftigen Cyanverbindungen ermittelt.

Zur Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure in Abwässern verfährt Korn (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 552; 1906) nach dem titrimetrisch-colorimetrischen Verfahren von Lunge wie folgt: 200 ccm Abwasser werden durch Zusatz von konz. Chlorzinklösung geklärt. 100 ccm des klaren Filtrates werden in einen Hehner-Zylinder gefüllt und mit 1 ccm Salzsäure und 1 ccm 5%igem Eisenchlorid versetzt. In gleicher Weise verfährt man mit destilliertem Wasser und tropft dann hier so lange $n/_{10}$- oder $n/_{100}$-Rhodanammoniumlösung hinzu, bis die Färbung in beiden Zylindern die gleiche ist.

r) Nachweis von Auswurfstoffen.

Tierische Auswurfstoffe, sowie tierische und pflanzliche Verwesungsprodukte enthalten stets in geringer Menge Phenol, Kresol, Skatol, Indol und andere Verbindungen, welche mit Diazokörpern, wie Diazobenzolsulfosäure, intensiv gelb gefärbte Verbindungen geben. Hierauf hat Grieß folgende Methode zum Nachweis der genannten Stoffe gegründet: 100 ccm Wasser werden in einem hohen Zylinder aus farblosem Glas mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäure vermischt; dabei tritt bei Gegenwart von menschlichen oder tierischen Auswurfstoffen oder Verwesungsprodukten innerhalb 5 Minuten eine Gelbfärbung ein. Zum Vergleich prüft man nebenher in derselben Weise 100 ccm destillierten Wassers. Menschenharn soll auf diese Weise noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Pferdeharn in einer solchen von 1 : 50000 eine deutliche Gelbfärbung zeigen.

Zum Nachweis von Harnstoff, der sich aber nur in sehr frischen Abwässern findet, werden 100 ccm Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essig-

säure gekocht, filtriert, zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung bis auf 3 ccm eingedampft und nun mit Salpetersäure angesäuert. Nach dem Verdunsten bilden sich bei Anwesenheit von Harnstoff Zwillingsstäbchen von salpetersaurem Harnstoff.

Kotbestandteile lassen sich in dem Bodensatz eines Wassers mikroskopisch nachweisen.

Eykmann hat vorgeschlagen, zum Nachweis von fäkalen Verunreinigungen im Wasser das Vermögen der Kolibakterien, noch bei höherer Temperatur (46°) Zuckerlösungen zu vergären, zu benutzen; diese Eigenschaft soll nur den aus Warmblutsorganismen, nicht auch den aus Kaltblütern stammenden Kolibakterien zukommen. Christian (Arch. f. Hyg. 54, 386 und Zeitschr. f. Hyg. 16, 1318; 1906) hat dieses Verfahren geprüft und kommt zu dem Schluß, daß ein positiver Ausfall der Probe für eine fäkale Verunreinigung des Wassers, ein negativer Ausfall dagegen spricht. Dieses günstige Ergebnis wird von K. Nowack (Mitt. d. Prüfungsanst. f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung 1907, Heft 9, 197) nicht in vollem Umfange bestätigt.

In den weitaus meisten Fällen wird man aber diese Auswurf- oder Verwesungsstoffe nicht direkt nachweisen können, sondern man wird auf eine Verunreinigung mit denselben indirekt aus einem größeren Gehalt an organischen Stickstoffverbindungen oder, da diese leicht zersetzt werden, an Salpetersäure, an Schwefel bzw. Sulfaten und Kohlenstoff bzw. Carbonaten schließen müssen. Da derartige Abgänge zugleich reich an Chloriden sind, so haben wir auch in dem Chlorgehalt einen Anhaltspunkt für die Beurteilung. Zeigt das Wasser nun einen hohen Gehalt an einem dieser Bestandteile, so kann dieser in natürlichen Verhältnissen begründet sein; sind aber diese Verbindungen gleichzeitig in erhöhtem Maße vorhanden, so kann, besonders wenn andere Wasser gleicher Art und Herkunft in der Nähe einen ähnlichen hohen Gehalt nicht aufweisen, die Beurteilung nicht schwer fallen.

Sehr oft kommt es vor, die Abflußstelle von Harn und Jauche festzustellen bzw. Düngerstätten, Jauchegruben, Aborte, Abwasserbassins auf Durchlässigkeit zu prüfen. Hierfür hat Nördlinger (Pharm. Zentralhalle 1894, 109) einen Zusatz von Saprol oder von Saprol mit Fluorescein (Uranin) und Fuchsin zum Grubeninhalt usw. empfohlen. Ich habe das Verfahren wiederholt mit gutem Erfolge verwendet. Zum Nachweis des uranin- bzw. fuchsinhaltigen Saprols dient die Feststellung der Fluorescenz, indem man das Wasser nach Zusatz von Ammoniak in einen hohen Glaszylinder gibt. Nach Zusatz von Essigsäure tritt bei Gegenwart von Fuchsin Rotfärbung ein. Zum Nachweis der im Saprol enthaltenen Kresole wird 1 ccm Wasser mit 1 ccm konz. Schwefelsäure und einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzt und dieses Gemisch vorsichtig in destilliertes Wasser gegeben; danach wird mit Ammoniak neutralisiert und auf 50—60° erwärmt. Beim Vorhandensein von Kresolen tritt Gelbfärbung ein. Eisensalze verdecken diese Reaktion und sind daher vorher zu entfernen.

s) Nachweis von Leuchtgasbestandteilen im Wasser.

Eine Verunreinigung mit Leuchtgasbestandteilen kann u. a. infolge Undichtigkeit von Gasröhren entstehen. Der Nachweis gelingt nach Himly, wenn man eine größere Menge Wasser mit Chlorwasser mischt, diese Mischung dem Sonnenlichte aussetzt und das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd entfernt; ist Leuchtgas vorhanden, so tritt nun ein starker Geruch nach Äthylenchlorid oder ähnlichen gechlorten Kohlenwasserstoffen auf. Vohl will aus dem Vorhandensein von Schwefelammonium oder von kohlensaurem, schwefelsaurem und thioschwefelsaurem Ammonium bzw. der vermehrten Menge der Kalk- und Magnesiasalze dieser Säuren auf eine Verunreinigung mit Gas- und Teerwasser schließen. Ferner ist auf Phenol zu prüfen. Bei Anwesenheit desselben tritt nach Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung ein; nach Zusatz von Brom entsteht ein gelblichweißer Niederschlag von Tribromphenol; mit Oxalsäure und Schwefelsäure bildet sich beim Erhitzen Rosolsäure. Korn (Zeitschr. f. anal. Chem. 47, 552; 1908) empfiehlt das Verfahren von Koßler und Penny, welches darauf beruht, daß das abdestillierte Phenol durch überschüssigen Jodzusatz in Trijodphenol verwandelt und das nicht verbrauchte Jod mittels Thiosulfatlösung zurücktitriert wird. Korn versetzt 200 ccm Wasser mit 5 ccm gesättigter Zinkacetatlösung, schüttelt um, läßt 12 Stunden in verschlossenem Zylinder stehen, filtriert danach, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion, dampft darauf bis auf 50 ccm ein, gibt den Rest in einen Erlenmeyerkolben, fügt Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und destilliert unter Beigabe einiger Bimssteinstückchen bis auf 20 ccm ab; danach werden 100 ccm Wasser zugesetzt, und wird nun nochmals abdestilliert. Nach nochmaliger Wiederholung ist in der Regel das vorhandene Phenol überdestilliert. Zur Vermeidung eines störenden Einflusses der übergegangenen Säuren auf die spätere Jodierung werden die Destillate mit gepulvertem Calciumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion geschüttelt und destilliert. Zu den jetzt erhaltenen Destillaten setzt man $n/_{10}$-Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion, erwärmt im Wasserbade auf 60°, fügt $n/_{10}$-Jodlösung (der Phenolmenge entsprechend) hinzu, verschließt das Gefäß mit einem Glasstöpsel, schüttelt um und läßt abkühlen. Nach dem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) bis zur sauren Reaktion und etwas Stärkelösung wird mit $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung titriert. Der Umschlag der dunkel blauvioletten Färbung in helles Rot zeigt den Endpunkt der Reaktion deutlich an.

Für eine annähernde Ermittlung der Phenolmenge empfiehlt Bach (Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 736; 1911) die colorimetrische Bestimmung mit Millons Reagens; diese Methode soll sich besonders für Massenuntersuchungen eignen.

Auch kann die Prüfung des Wassers auf Rhodan mit Eisenchlorid von Vorteil sein. Vgl. auch das colorimetrische Verfahren von Lunge unter „Gaswasser“.

t) Prüfung auf Haltbarkeit bzw. Gärversuche mit den Abwässern.

Die Ansicht, daß ein Wasser, welches sich 5 und mehr Tage klar erhält und nicht in Fäulnis übergeht, ohne ernste Bedenken abgeführt werden kann, ist nicht immer stichhaltig. Man wird z. B. durch einen überschüssigen Zusatz von Kalk ein vollkommen klares Wasser herstellen können, welches sich in gut verschlossenen Flaschen lange Zeit aufbewahren läßt, ohne daß sich Fäulnisbakterien bemerklich machen, da der freie Kalk deren Entwicklung verhindert. Bei der Aufbewahrung in offen stehenden Gefäßen wird der freie Kalk allmählich durch Kohlensäure abgestumpft, damit stellen sich dann auch die Fäulnisbakterien wieder ein und wirken zersetzend auf die gelösten organischen Stoffe, ohne daß aber ein Fäulnisgeruch auftritt. Fließt aber ein derartiges, an freiem Kalk reiches Abwasser in einen Fluß mit geringer Stromgeschwindigkeit, so ist eine Schlammbildung nicht unwahrscheinlich und damit auch zugleich besonders bei wärmerer Witterung Fäulnis mit unangenehmen Gerüchen möglich.

Wenn demnach eine Prüfung der Haltbarkeit eines Abwassers praktisch im allgemeinen wenig Bedeutung hat, soweit es sich dabei nicht um die Prüfung eines Abwasserreinigungsverfahrens und andere besondere Zwecke handelt, so kann sie uns doch bisweilen Anhaltspunkte für die größere oder geringere Zersetzbarkeit der organischen Stoffe geben und damit zugleich Anhaltspunkte für die größere oder geringere Schädlichkeit derartiger Abwässer.

Man verfährt bei der Prüfung auf Haltbarkeit wie folgt:

Je 2 Flaschen mit $^1/_2$—1 l Wasser werden

a) offen hingestellt,
b) mit sterilisierter Watte verschlossen aufbewahrt,
c) mit gut schließendem Kork verschlossen aufbewahrt.

Von diesen Flaschen wird die eine Flasche bei niedriger Temperatur, die andere bei 10—20° beobachtet.

Bei Gegenwart von freiem Kalk im Wasser werden außerdem noch nach vorheriger Abstumpfung des Kalkes durch Kohlensäure je 2 Flaschen mit diesem Wasser gefüllt und in gleicher Weise behandelt.

Ist eine Verdünnung des Wassers notwendig, so hat dieses mit destilliertem Wasser zu geschehen, das längere Zeit gekocht und unter Watteverschluß erkaltet ist.

Wenn das Abwasser von Fäulnisbakterien frei ist, so beschickt man eventuell eine weitere Reihe Flaschen, welche man mit irgendeiner in fauliger Gärung begriffenen Flüssigkeit gleichmäßig infiziert.

Die einzelnen Proben werden dann nach einer festgesetzten Zeit mikroskopisch und bakteriologisch untersucht und ferner auf Farbe, Geruch, Ammoniak, salpetrige Säure, Gesamtstickstoff, Schwefelwasserstoff, Oxydierbarkeit durch Permanganat usw. oder nach der sog. Bebrütungsprobe (Incubator Test) geprüft.

Man erhält über die Haltbarkeit oder Fäulnisfähigkeit eines Wassers auch durch den Nachweis von Schwefelwasserstoff, der bei der Fäulnis organischer Stoffe auftritt, Aufschluß. Für diese Untersuchung wird

eine Flasche mit dem zu prüfenden Wasser bis zu $^3/_4$ gefüllt und mit einem Stopfen verschlossen, mit dem ein Streifen Bleipapier in die Flasche hineinreicht. Nach 3- bzw. 10tägigem Stehen bei Zimmertemperatur zeigt sich vorhandener Schwefelwasserstoff durch Schwärzung des Bleipapiers oder durch den Geruch an.

Nach Spitta und Weldert (Mitt. d. Prüfungsanst. f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung **1906**, Heft 6, 160) hat sich die Methylenblauprobe bewährt, die sich darauf gründet, daß leicht reduzierbare Verbindungen, wie Nitrate oder Farbstoffe, wie Methylenblau durch die auf die Tätigkeit von Kleinlebewesen zurückzuführenden reduzierenden Eigenschaften der Abwässer reduziert werden. Hierbei werden 0,3 ccm einer 0,05%igen Methylenblaulösung auf den Boden einer 50 ccm fassenden Glasflasche mit eingeschliffenem Stopfen gebracht, sodann die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser vollständig gefüllt und fest verschlossen bei 37° aufbewahrt. Alle fäulnisfähigen Wässer sind durch den entstehenden Schwefelwasserstoff nach kurzer Zeit entfärbt. Wenn nach 6 Stunden eine Entfärbung nicht eingetreten ist, ist ein Nachfaulen des Wassers unter Schwefelwasserstoffentwicklung auch nach tagelanger Aufbewahrung nicht zu erwarten.

Für eine schnelle Prüfung empfehlen Weldert und Röhlich (Mitt. d. Prüfungsanst. f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung **1908**, Heft 10, 26) Abwasser 24 Stunden bei 37° stehen zu lassen; dieses Wasser wird in einem Reagensglase mit 2—3 ccm des Caroschen Reagenses durchgeschüttelt und zeigt, wenn Schwefelwasserstoff vorhanden ist, nach spätestens 3 Minuten blaue bis blaugrüne Färbungen. Zur Herstellung des Caroschen Reagenses wird 1 g p-Amidodimethylanilin in 300 ccm konz. Salzsäure (1,19) gelöst; dazu werden 100 ccm einer 1% wässerigen Eisenchloridlösung gegeben.

C. Mikroskopisch-biologische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer.

Die mikroskopisch-biologische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer entspricht im wesentlichen derjenigen des Trinkwassers; es sei deshalb hier auf die letztere verwiesen (S. 580). Es möge nur besonders auf die Entnahme- und Beobachtungsinstrumente aufmerksam gemacht werden, die sich bei den Arbeiten der Landesanstalt für Wasserhygiene nach den Angaben von Kolkwitz (Mitt. a. d. Prüfungsanst. f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung **1907**, Heft 9, 111) gut bewährt haben.

Im übrigen soll nur auf das Vorkommen von Beggiatoa und Leptomitus in Abwässern mit mehr oder weniger eiweißartigen Stoffen (Bierbrauereien, Zucker-, Stärke-, Papierfabriken usw.) hingewiesen werden. Beggiatoa findet sich unterhalb des Einflusses der Abwässer in den Bächen oder Flüssen in dichten Rasen, welche Steine, Holz und andere im Wasser feststehende Körper überziehen; diese schleimartigen Massen setzen sich aus unzähligen feinen, unverzweigten Fäden zusammen,

welche in den älteren Entwicklungsstadien mehr oder weniger Schwefelkörner eingebettet enthalten. Durch alkoholische Anilinfarbstofflösungen, schwefligsaures Natrium usw. tritt die Struktur der Fäden, welche in einer Gliederung der Längs- und Kurzstäbchen und bei älteren Fäden in Scheiben und Kokken besteht, hervor. Der Pilz Leptomitus lacteus überzieht den Boden des Gewässers mit einem grauweißen Schleim. Zum Unterschied von Beggiatoa läßt Leptomitus Verzweigungen und weiterhin auch Einschnürungen erkennen.

D. Beurteilung der Verunreinigung der Gewässer und deren Schädlichkeit.

Bei der Beurteilung der Verunreinigungen eines Flußlaufes durch Abwasser irgendeiner Anlage hat die Probeentnahme des verunreinigten Wassers stets an der Stelle stattzufinden, an der die etwaige schädliche Wirkung in Frage steht; denn infolge der Selbstreinigung eines Wassers kann ein Wasser seine nachteilige Beschaffenheit für die verschiedenen Nutzungszwecke bis zu der in Frage stehenden Stelle verloren haben. Außerdem aber ist der Nutzungszweck des betreffenden Wassers sehr wohl zu beachten, denn die schädlichen Bestandteile der Abwässer wirken für die verschiedenen Nutzungszwecke wie Fischzucht, Viehtränke, gewerbliche Zwecke, landwirtschaftliche Zwecke (Boden und Pflanzen) in verschiedener Weise schädlich, und es kann sehr wohl vorkommen, daß ein Wasser, welches für den einen Nutzungszweck nachteilig wirkt, für einen anderen Nutzungszweck unbedenklich ist.

I. Schädlichkeit für die Fischzucht.

Die Tatsache, daß in einem durch irgendein Abwasser verunreinigten Bachwasser die Fische eingegangen sind, kann allein noch nicht als Beweis für die Schädlichkeit des betreffenden Abwassers gelten, denn es liegen Beobachtungen von großen Fischerkrankungen bzw. -sterben vor, die mit einem Abwasser nichts zu tun haben, sondern in natürlichen Erkrankungen begründet gewesen sind. Die Schädlichkeit eines Abwassers bzw. des damit verunreinigten Bachwassers kann in folgender Weise nachgewiesen werden:

a) Durch Ermittlung der Fauna und Flora der verunreinigten Gewässer. Jedes natürliche Gewässer, in welchem Fische auf die Dauer leben sollen, muß eine hinreichende Menge von Tieren und Pflanzen enthalten, welche den Fischen zur Nahrung dienen. Je nach der Art und dem Grade der Verunreinigung wird nun das tierische und pflanzliche Leben in einem verunreinigten Gewässer entweder gänzlich zerstört oder in der Entwicklung gehemmt, oder aber die Tier- und Pflanzenwelt ändert sich. Ein Vergleich mit einer benachbarten, möglichst gleichartigen, aber von der verunreinigten Stelle nicht getroffenen Strecke desselben Gewässers kann hier die Entscheidung wesentlich erleichtern. Jedoch fallen derartige Untersuchungen mehr in das Gebiet

des zoologischen und botanischen Sachverständigen; ich kann deshalb hier nur darauf verweisen.

b) Durch Untersuchung der Fische. Bei Verunreinigungen des Wassers durch Kupfer, Zink, Blei, Eisen, Arsen, Farbstoffe usw. kann die Untersuchung der Fische Aufklärung schaffen. Werden Fische einem Chemiker zur Untersuchung eingesandt, so geschieht dies zweckmäßig in der Weise, daß die Fische möglichst frisch in Eis und Stroh einzeln in Pergamentpapier gewickelt werden. Bei der Untersuchung werden die Fische bzw. die Eingeweide und das Fleisch getrennt wie bei einer Leichenuntersuchung auf den fraglichen schädlichen Bestandteil untersucht.

c) Durch Untersuchung des Wassers und Versuche über die Schädlichkeit dieses Wassers für Fische. Die Untersuchung des Wassers ist besonders dann notwendig, wenn mehrere und verschiedenartige Abwässer an der Verunreinigung beteiligt sind, oder wenn sich die Bestandteile des Abwassers mit der Zeit ändern. Abwässer, welche stark mit organischen Stoffen verunreinigt sind (städtische Abwässer, fäkalienhaltige Abwässer), können in frischem Zustande für Fische ganz unschädlich sein, ja vielfach suchen einige Fischarten gerade die Stellen auf, an denen derartige Abwässer in den Flußlauf fließen; gehen aber die organischen Substanzen dieser Abgänge in Fäulnis über, so kann das Wasser infolge von Sauerstoffmangel oder Bildung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak usw. schädlich für die Fische werden. Die Grenzzahlen, welche durch Versuche für die einzelnen schädlichen Bestandteile ermittelt worden sind, können und sollen durchaus nicht als für alle Fälle feststehend gelten, sondern nur einen Anhalt bieten. Wie schon Weigelt (Landw. Versuchsst. **28**, 321 u. Archiv f. Hyg. **3**, 39; 1885) hervorhebt, verhalten sich nicht nur die einzelnen Fischarten, sondern auch die einzelnen Fische derselben Art je nach Körpergewicht und Alter gegen einen schädlichen Bestandteil verschieden; je kräftiger und älter im allgemeinen ein Fisch ist, desto widerstandsfähiger ist er auch. Ferner ist auch die Temperatur von Einfluß, indem die schädliche Wirkung eines Bestandteiles im allgemeinen mit der Temperatur steigt und fällt. Es wird daher in vielen Fällen der Sachverständige auf Grund der bisher ermittelten Grenzzahlen für die Schädlichkeit der einzelnen Bestandteile zu keinem endgültigen Urteil gelangen können; es bleibt ihm hier dann nichts anderes übrig, als mit dem betreffenden verunreinigten Wasser bzw. mit den das Wasser verunreinigenden Substanzen direkte Versuche anzustellen.

Nach diesen Ausführungen darf ich wohl annehmen, daß die nachfolgenden, von mir durch Versuche an der Versuchsstation in Münster (Landw. Jahrb. **26**, 76; 1897; **30**, 583; 1901) ermittelten Grenzzahlen für einige Schädlinge keine unrichtige Anwendung finden. Die Versuche sind mit Karpfen, Schleien und Goldorfen durchgeführt. Die angegebenen Zahlen beziehen sich stets auf 1 l Wasser und geben, wo nichts anderes bemerkt ist, die Grenze an, bei welcher eine Erkrankung der Fische eingetreten ist, bzw. die Fische eingegangen sind.

1. Sauerstoffgehalt: Bei 2,8 ccm, d. h. bei etwa 1/3 der für gewöhnlich in einem fließenden Wasser vorkommenden Sauerstoffmenge, können Fische noch unbeschädigt fortkommen. Zu dem Sauerstoffmangel in fauligen Wässern kommen aber noch andere Veränderungen des Wassers, welche für die Fische nachteilig wirken können; dahin gehört die Bildung der nachfolgend unter 2—5 aufgeführten Verbindungen.

2. Schwefelwasserstoff: 8—12 mg.

3. Freie Kohlensäure: 190—200 mg.

4. Freies Ammoniak: 17 mg bei kleinen Fischen, 30 mg bei großen Fischen.

5. Kohlensaures Ammoniak: 170—180 mg $(NH_4)_2CO_3 + 2NH_4HCO_3$ = 36—38 mg Ammoniak.

6. Ammonchlorid: 0,7—1,0 g.

7. Ammonsulfat: 0,8—1,0 g.

8. Natriumchlorid: 15 g.

9. Natriumcarbonat: 5 g.

10. Calciumchlorid: 8 g.

11. Magnesiumchlorid: 7—8 g.

12. Strontiumchlorid: 145—172 mg; diese Grenze kann durch allmähliche Steigerung der Gaben auf 181—235 mg erhöht werden.

13. Bariumchlorid: In einzelnen Fällen schadeten 20,3 mg, in anderen Fällen wirkten 64,3—500 mg nicht nachteilig, so daß es scheint, wie wenn die Fische sich gegen Bariumchlorid individuell sehr verschieden verhalten und sich in gewisser Hinsicht demselben anpassen können.

14. Zinksulfat: 31 mg ZnO = 61.5 mg $ZnSO_4$. Das ausgeschiedene feinflockige Zinkhydroxyd wirkt ferner noch dadurch nachteilig, daß es sich auf die Kiemen niederschlägt und den Atmungsvorgang beeinträchtigt.

15. Kupfersulfat: 4 mg CuO = 8 mg $CuSO_4$, selbst geringere Mengen können auf die Dauer nachteilig wirken.

16. Ferro- und Ferrisulfat: Je nach der Menge des ausgeschiedenen flockigen Ferrihydroxydes wird eine größere oder geringere Menge dieser Salze schädlich wirken; die ausgeführten Versuche ergeben eine schädliche Wirkung bei 40—50 mg Ferrosulfat. Weigelt hat bei 50 mg Ferrosulfat noch keine schädliche Wirkung feststellen können, wohl aber bei 15—30 mg Ferrisulfat.

17. Freier Kalk: 23 mg CaO.

18. Freie Schwefelsäure: 35—50 mg SO_3.

19. Schweflige Säure: 20—30 mg.

20. Freie Salzsäure: 50 mg.

21. Kalialaun: 300 mg $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$.

22. Chromalaun: 230 mg $K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24H_2O$.

Ferner sind noch eine Reihe verschiedener Farbstoffe auf ihre Schädlichkeit für die Fische geprüft worden, doch können hier diese Versuchsresultate nicht im einzelnen mitgeteilt werden (vgl. Landw. Jahrb. 30, 583; 1901). Es sei dabei auch auf die Versuche von Thienemann

(Zeitschr. f. Unters. von Nahr.- u. Genußmittel 22, 465; 1911) verwiesen, die für einen Teil der Farbstoffe zu anderen Ergebnissen führen.

Weitere Versuche mit Schleien, Goldfischen und Karpfen sind an der Versuchsstation in Münster von Hasenbäumer (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 11, 97; 1906) ausgeführt und haben ergeben, daß 0,0018 g Cyankalium in 1 l Wasser in kurzer Zeit tödlich wirken (nach Weigelt bei Forellen 0,005—0,01 g), daß bei 1,5—3,0 g Ferrocyankalium, 1,7 g Ferricyankalium und 1,5 g Rhodankalium und Rhodanammonium in 1 l Wasser die schädliche Wirkung beginnt; Weigelt konnte bei Forellen bei 1 g Ferrocyankalium und 0,1 g Rhodanammonium eine schädliche Wirkung nicht feststellen. Hofer findet die Schädlichkeitsgrenze von Carbolsäure für Forellen bei 6—10 mg in 1 l Wasser.

Außer dieser Wirkung auf die Fische selbst kann auch noch die Beeinflussung der Fischnahrung in den Wasserläufen durch die Verunreinigungen in Frage kommen, denn zweifellos sind die Verunreinigungen nicht ohne Einfluß auf die den Fischen zur Nahrung dienenden niederen Organismen.

II. Schädlichkeit für die Viehzucht.

Im allgemeinen muß für das Vieh ein gleich reines Wasser verlangt werden wie für Menschen, wenn auch das Vieh gegen Verunreinigungen des Wassers nicht so empfindlich sein mag. Besonders für Milchvieh können Verunreinigungen des Tränkwassers insofern nachteilig wirken, als infolge davon die Milch eine fehlerhafte Beschaffenheit annimmt; bei trächtigen Tieren kann durch Verunreinigung des Tränkwassers mit putriden Stoffen und mit abführenden Salzen (Chloriden, Sulfaten, Nitraten in größerer Menge) leicht Abortus entstehen; bei Pferden können dadurch Kolikanfälle verursacht werden usw.

Ferner können die das Tränkwasser verunreinigenden Abwässer direkt giftig wirkende Bestandteile enthalten, wie Blei-, Kupfer-, Zink-, Arsen- und andere Verbindungen. Weiterhin kann aber auch durch ein derartig verunreinigtes Wasser bei Überschwemmungen der Wiesen oder Äcker das Futter verdorben werden, sei es, daß diese Verunreinigungen den Futterpflanzen mechanisch anhaften, sei es, daß die giftigen Bestandteile von den Pflanzen aufgenommen werden; in jedem Falle ist die Möglichkeit einer für die Gesundheit der Tiere nachteiligen Wirkung dieser Futterpflanzen bei der Verfütterung derselben gegeben. Man wird bei einer erforderlichen Untersuchung diese Bestandteile in den Faeces oder bei verendeten Tieren in den Futterresten des Magen- und Darminhaltes, unter Umständen auch im Harn finden.

III. Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke.

Für gewerbliche und technische Zwecke ist jedes trübe, durch Schlamm- oder Farbstoffe oder durch mineralische Salze stark verunreinigte Wasser zu verwerfen. Inwieweit die verschiedenen Abwässer für gewerbliche und technische Zwecke nachteilig sein können, kann

man rückschließend aus den nachfolgenden Anforderungen, welche für bestimmte technische und gewerbliche Zwecke an das zu verwendende Wasser zu stellen sind, ersehen.

Für die meisten technischen Betriebe ist eine der wichtigsten Fragen, welche Bestandteile ein Wasser als Kesselspeisewasser ungeeignet machen (vgl. S. 465). Hierbei hat man zwischen solchen Bestandteilen, welche das Kesselblech an sich angreifen und zerstören, und solchen, welche zu Kesselsteinbildungen Veranlassung geben und dadurch die Leitung der Wärme verlangsamen, zu unterscheiden. Zu den Stoffen ersterer Art gehören freie Säuren, Ammoniumsalze, Magnesiumchlorid, viel gelöster Sauerstoff, Humussubstanzen, Fett (von Maschinenölen herrührend). In Zuckerfabriken hat sich auch die Melasse als für Kessel nachteilig erwiesen. Die Bildung von Kesselstein ist besonders auf die Gegenwart von Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat zurückzuführen. Zur Verhütung der Kesselsteinbildung werden allerlei sog. Kesselsteinmittel vorgeschlagen, welche aber insgesamt mindestens von sehr fraglicher Wirkung sind. Am sichersten vermeidet man das Absetzen von Kesselstein, wenn man das Wasser reinigt, bevor es in den Kessel gelangt; dies geschieht am zweckmäßigsten durch Soda und Kalk, Bariumchlorid usw. Die zur Reinigung des Wassers notwendige Menge Soda ändert sich naturgemäß je nach der Zusammensetzung des zu verwendenden Wassers, und hat man sich von der genügenden und doch nicht zu reichlichen Anwendung des Fällungsmittels durch eine Untersuchung des abgeklärten, gereinigten Wassers zu überzeugen.

Das Wasser für Papierfabriken, Färbereien, Druckereien, Bleichereien und Leimfabriken soll weich und namentlich frei von Eisen und Schwebestoffen sein.

Bei der Zuckerfabrikation wirken die Sulfate und Alkalicarbonate und namentlich die Nitrate stark melassebildend, und sind deshalb derartige Wässer bei der Zuckerfabrikation nicht zu gebrauchen.

Für alle Gärungsgewerbe, besonders für Bierbrauereien und Branntweinbrennereien ist ein durchaus klares, reines und weiches Wasser erforderlich. Vor allem soll das Wasser frei sein von fauligen Substanzen und möglichst wenig Mikroorganismen enthalten, da diese Nebengärungen verursachen, welche das Aroma und den Geschmack des Gärungsproduktes beeinträchtigen können.

Auch für den Molkereibetrieb sind derartige Wasser zu verwerfen, weil die mit solchem Wasser gereinigten Gefäße für die Rahmsäuerung schädliche Mikroorganismen zurückhalten und weil Butter, mit schlechtem Wasser gewaschen, bald ranzig und faulig wird.

IV. Schädlichkeit für den Boden.

Ein Abwasser bzw. ein durch ein Abwasser verunreinigtes Bachwasser kann nach drei Richtungen hin für den Boden nachteilig wirken. Enthält das Wasser viele suspendierte Schlammstoffe wie Eisenoxydschlamm, Asche- oder Schlackenteilchen, Kohleteilchen, organische

Fasern usw., so können diese Substanzen den Boden verschlammen, indem sie dabei sich entweder dem Boden in dicker Schicht auflagern und die normale Vegetation ersticken, oder aber die Bodenporen verstopfen, dadurch eine Versauerung des Bodens herbeiführen und so eine nachteilige Veränderung der Vegetation hervorrufen.

Ferner kann ein Abwasser dem Boden Stoffe zuführen, welche für die Pflanzen entweder direkt schädlich sind wie Rhodanammonium, arsenige Säure, Metalloxyde usw. oder aber infolge ihrer Oxydation schädlich wirkende Verbindungen liefern wie z. B. Schwefelverbindungen.

Schließlich wirken freie Mineralsäuren, Chloride (Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid) und Sulfate (Ferro-, Kupfer- und Zinksulfat), bzw. die Nitrate, wenn sie in einem Abwasser auf die Wiesen oder Äcker gelangen, lösend auf die Bodenbestandteile, so daß bei längerer Einwirkung der Boden immer mehr an Kalk, Magnesia und Kali verarmen und je nach dem Nährstoffreichtum des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit Mindererträge liefern muß. Infolge dieser nährstofflösenden Wirkung derartiger Abwässer können im Anfange der Einwirkung bessere Erträge erzielt werden; man begegnet daher vielfach der Ansicht, daß diese Wasser nicht schädlich wirken; vielfache Erfahrungen der Praxis und umfassende wissenschaftliche Untersuchungen lassen aber keinen Zweifel an der nachteiligen Wirkung dieser Abwässer zu. Bei der Einwirkung der Sulfate bleibt das betreffende Metalloxyd im Boden zurück und kann durch die Pflanzen aufgenommen werden. Die Chloride bewirken in dem Boden außerdem noch ein festeres Zusammenlagern der Tonteilchen; dadurch wird der Boden dicht und somit weniger ertragsfähig.

Bei der Feststellung der Beschädigung eines Bodens durch Abwässer ist demnach nicht nur der betreffende schädliche Bestandteil in dem Boden und in den auf dem Boden gewachsenen Pflanzen zu bestimmen, sondern außerdem auch noch der Gehalt an Kalk, Magnesia und Kali, sowie die größere oder geringere dichte Lagerung der Bodenteilchen gegenüber einem Boden derselben Art, welcher aber nicht durch das Abwasser gelitten hat, zu ermitteln. In einigen Fällen zeigt auch die Vegetation selbst die Einwirkung eines bestimmten Abwassers auf den Boden an; so ist z. B. für die durch Zinkverbindungen verdorbenen Böden das Vorkommen von Arabis Halleri oder Petraea, für die durch Kochsalz verdorbenen Böden Atriplex hastata charakteristisch.

Die Probenahme und Untersuchung des Bodens erfolgt nach den Bd. II unter „Boden“ angegebenen Methoden.

V. Schädlichkeit für die Pflanzen.

Die Einwirkung pflanzenschädlicher Abwässer auf die Pflanzen ist zum Teil nicht durch die Untersuchung der Pflanzen nachzuweisen, da sich die betreffenden schädlichen Bestandteile sehr bald im pflanzlichen Organismus verändern, wie z. B. Rhodanammonium. Andere pflanzenschädliche Bestandteile werden von den Pflanzen nur in sehr geringer Menge aufgenommen, z. B. arsenige Säure. Dagegen gibt es auch eine

größere Reihe von pflanzenschädlichen Bestandteilen, welche von den Pflanzen in größeren Mengen aufgenommen werden; dazu sind vor allem die Chloride und Metallsulfate zu rechnen.

VI. Schädlichkeit für das Grund- und Brunnenwasser.

Wenn durch das Versickern eines Abwassers in den Boden die Zusammensetzung des Grund- und Brunnenwassers beeinflußt worden ist, so müssen sich in demselben die für das betreffende Abwasser charakteristischen Bestandteile oder aber deren Umsetzungsprodukte mit Bodenbestandteilen nachweisen lassen. Es empfiehlt sich, bei derartigen Untersuchungen auch auf der Verbindungslinie zwischen der verunreinigenden Quelle und dem verunreinigten Brunnen Grundwasserproben zu entnehmen, da deren Untersuchungsergebnisse Anhaltepunkte für die Beurteilung einer etwaigen Einwirkung des Abwassers auf die Zusammensetzung des Brunnenwassers gewähren können.

Im übrigen sei auf folgende Werke verwiesen: J. König: „Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen, sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwässer" (2. Auflage, Berlin 1899, Julius Springer) und „Die Untersuchung landwirtsch. u. gewerbl. wichtiger Stoffe" (4. Auflage, Berlin 1911, Paul Parey); C. Weigelt: „Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern nebst Beiträgen zur Beurteilung unserer natürlichen Fischgewässer" (Berlin, Verlag des deutschen Fischereivereins); E. Haselhoff: „Wasser und Abwässer, ihre Zusammensetzung und Untersuchung" (2. Auflage, Leipzig 1919, G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung); O. Emmerling: „Praktikum der chemischen, biologischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung" (Gebr. Borntràger, Berlin 1914); H. Klut: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle (J. Springer, Berlin 1908); M. Rubner, M. v. Gruber u. M. Ficker: Handbuch der Hygiene II (S. Hirzel, Leipzig 1912); F. Fischer: Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung mit besonderer Berücksichtigung der Flußverunreinigung (O. Spamer, Leipzig 1914); A. Kossowicz: Einführung in die Mykologie der Gebrauchs- und Abwässer (Gebr. Bornträger, Berlin 1913); J. Tillmanns: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser (Wilhelm Knapp. Halle 1915).

Die Luft.

Von

Prof. Dr. K. B. Lehmann,
Vorstand des Hygienischen Instituts in Würzburg.

1. Vorbemerkung.

Die Luft im Freien zeigt einen sehr konstanten Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff (nebst Argon, Helium und den anderen „Edelgasen") und Kohlensäure. Außerdem enthält die nicht verunreinigte freie Luft wechselnde Mengen von Wasser, sehr geringe Mengen von Ozon, von Wasserstoffsuperoxyd, von Ammoniak und Salpetersäure. Nach Gautier wäre auch Fluor ein ständiger Bestandteil der Emanation des Erdkerns (Chem. Zentralbl. **1914**, I, 70). In der Nähe von Fabriken finden sich nicht selten die verschiedensten Gase; namentlich Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff erheischen gelegentlich eine Bestimmung. Am stärksten schwankt der Gehalt an Wasserdampf.

In den Wohnräumen der Menschen wird meist, da auch hier der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff nur sehr selten eine erhebliche Veränderung zeigt, nur auf Kohlensäure untersucht, deren Menge durch den Atmungsprozeß und das Brennen von Flammen oft erheblich erhöht ist. Seltener sind andere Gase der Luft beigemischt, am ehesten Kohlenoxyd.

In Fabriken können namentlich aus hygienischem Interesse die verschiedensten Gase und Dämpfe zu bestimmen sein. Leider sind bisher noch nicht für alle in Frage kommenden Substanzen geeignete Methoden bekannt, um kleinste Mengen quantitativ zu ermitteln. Neben Gasen ist bei Luftuntersuchungen häufig auch feinverteilte feste Substanz, also Staub, zu berücksichtigen.

Um Wiederholungen zu vermeiden, beschränken sich die Angaben dieses Abschnittes auf die Bestimmung der Bestandteile der reinen Luft und den Nachweis und die Bestimmung ihrer wichtigsten Verunreinigungen. Stets ist angenommen, daß die Verunreinigungen nur in geringer Menge anwesend seien[1]).

---

[1]) Über das Arbeiten mit Gasen finden sich eingehende Vorschriften bei Kempf in Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, **1**, 215; speziell Methoden der Darstellung der wichtigsten Gase, ebenda 227, über „Biologische Gasanalyse" Franz Müller, ebenda in **3**, 555—703. — Leider sind die wichtigen bei den Kampfgasstudien des Weltkriegs gewonnenen analytischen Erfahrungen bisher noch nicht veröffentlicht.

2. Sauerstoff.

Für die selten ausgeführten Sauerstoffbestimmungen in der Luft verwendet man in der Regel die im Abschnitt „Technische Gasanalyse“ (S. 308) dieses Werkes ausführlich geschilderten Absorptionsapparate von Orsat, Winkler, Hempel und anderen, die mit alkalischer Pyrogallussäure oder Phosphorstückchen den Sauerstoff aus einem gemessenen

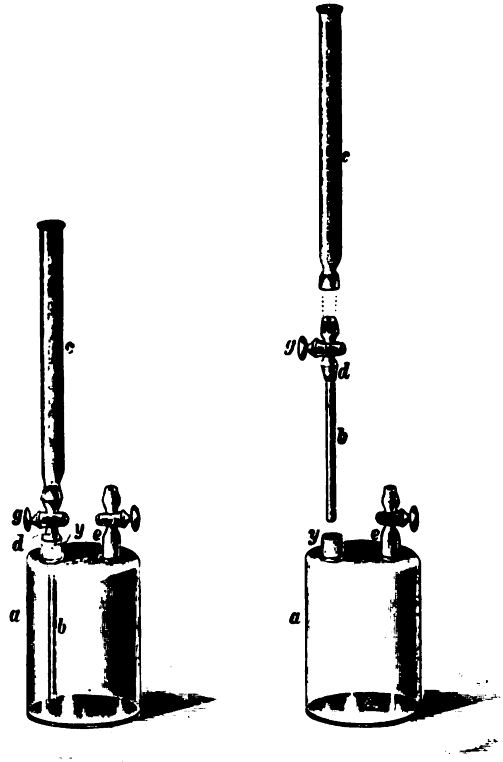


Fig. 1. Sauerstoffbestimmungsapparat nach Chlopin.

Gasvolum wegnehmen, nachdem mit Natronlauge die Kohlensäure entfernt ist.

Auch mit der Bunteschen Bürette lassen sich rasch und bequem Sauerstoffbestimmungen ausführen (vgl. auch Bd. III, Gasfabrikation).

Eine schöne Titriermethode für den Luftsauerstoff hat Chlopin (Arch. f. Hyg. 37, 323; 1900) der L. W. Winklerschen Sauerstoffbestimmung im Wasser nachgebildet. Indem ich für die Prinzipien auf Winklers Darstellung im Abschnitt Wasser (S. 568ff.) verweise, gebe ich hier nur die Ausführungen an.

Man gibt in den in Fig. 1 abgebildeten kalibrierten Glasapparat (zu beziehen von P. Altmann, Berlin, Luisenstraße) 15 ccm einer

Manganchlorürlösung (40 g $MnCl_2 + 4H_2O + 60$ Wasser) und stellt den Apparat in ein Gefäß mit Wasser, das der Luft ähnlich temperiert ist, öffnet die Hähne und bläst mit einem Blasebalg durch den Apparat einen Luftstrom. Die Temperatur des Wassers gibt die Temperatur der Luft an. Für sehr genaue Versuche hat man besondere Apparate, in die noch ein Thermometer eingeschliffen ist. Nun setzt man die Bürette *c* auf das obere Ende der Röhre *d* und füllt die Bürette mit einem Gemenge von Jodkalium und Natronlauge (30 g $KJ + 32$ g NaOH in 100 ccm Wasser) und läßt, indem man den Hahn *g* öffnet, 15 ccm des Gemenges in die Flasche fließen, ohne dieselbe aus dem Wasser herauszunehmen. Jetzt schüttelt man den Inhalt des Apparates bis zum Moment der völligen Absorption, der daran erkannt wird, daß die anfänglich schwarzbraune Färbung des Inhalts des Apparats in eine gelbbraune übergeht. Zum Schluß wird durch die Röhre *d* konzentrierte Salzsäure in die Flasche gegossen und der Niederschlag gelöst, wobei Jod frei wird, welches mit $n/_{10}$-Natriumthiosulfat (24,8 g in 1 l) titriert wird. Da die Wasserdampftension für jede Temperatur gleich der Spannung des bei derselben Temperatur den Raum sättigenden Wasserdampfes mal 0,857 ist, so findet man das Volum des Sauerstoffs nach folgender Formel:

$$v_0 = \frac{(v_t - 30)\ (B - h \cdot 0{,}857)}{(1 + a\, t) \cdot 760}.$$

Hierbei bedeuten:

v_0 — das zu bestimmende Volumen des zur Untersuchung benutzten Gasgemenges in trockenem Zustande bei 0° C und 760 mm Barometerdruck;

v_t — das Volumen des untersuchten Gasgemenges bei der Temperatur t und dem Barometerdruck B;

30 — das Volumen der in den Apparat gegossenen Reagenzien;

h — die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t;

0,857 — den Koeffizient zur Umrechnung der Spannung des Wasserdampfes in die Spannung des Dampfes der Manganchlorürlösung;

a — der Ausdehnungskoeffizient der Gase;

760 — der normale Barometerstand.

Der Prozentgehalt des in den untersuchten Gasmengen enthaltenen Sauerstoffs wird aus folgender Formel berechnet:

$$x = \frac{0{,}560 \cdot n \cdot 100}{v_0}.$$

In dieser Formel bedeuten:

0,560 — die Menge des Sauerstoffs, bei 0° und 760 mm Barometerdruck, in Kubikzentimetern ausgedrückt, die 1 ccm der $n/_{10}$-Lösung von Natriumthiosulfat entspricht;

n — die Zahl der Kubikzentimeter der Natriumthiosulfatlösung, die zum Titrieren des bei der Bestimmung ausgeschiedenen Jods verbraucht wurden;

v_0 — bedeutet dasselbe wie in der vorigen Formel.

Die Resultate von Chlopin stimmen vortrefflich mit Kontrollbestimmungen nach Bunsens Methode überein. Er findet im Mittel mit dem Apparat ohne Thermometer 20,99, mit dem Apparat mit Thermometer 20,91, nach Bunsen 20,88%. Auch die einzelnen Analysen weichen nicht mehr als wie um etwa 0,2% von dem Bunsenschen Wert ab: Differenzen, die für die meisten praktischen Zwecke vollständig gleichgültig sind.

3. Kohlensäure.

Die Luft im Freien enthält überall 0,3—0,4‰ Kohlensäure. Größere Mengen finden sich dagegen namentlich in tiefen Brunnenschachten, Abortgruben, Gärkellern. In unseren Wohnungen wird durch die Lebensprozesse der Menschen und durch die Verbrennungsprodukte der Leuchtflammen ein Kohlensäuregehalt bis zu einigen Volumpromille, nur selten — durch Heizapparate, denen Kamine fehlen (abzugslose Gasöfen, insbesondere Gasbadeöfen) — bis zu einigen Prozent erzeugt.

Qualitative Kohlensäurebestimmungen sind bei der allgemeinen Verbreitung dieses Gases zwecklos. Zur genauen quantitativen Bestimmung bedient man sich in der Praxis fast ausschließlich der Absorption der Kohlensäure durch Barytwasser und der Ermittelung der Alkalinitätsabnahme des Barytwassers durch Titrieren mit Oxalsäurelösung.

Pettenkofer hat zwei noch heute unübertroffene Verwendungsweisen des Barytwassers zur quantitativen Bestimmung angegeben. Zur Ausführung der Bestimmungen bedarf man: 1. Barytwasser, 2. Oxalsäure, 3. als Indicator eine Lösung von Rosolsäure oder Phenolphthalein. Zur Herstellung der Oxalsäure löst man reinste, nicht verwitterte Krystalle entweder in der Menge von 2,8648 g in 1 l Wasser, dann ist 1 ccm = 1 mg Kohlensäure, oder man löst 1,4158 g, dann ist 1 ccm = 1/4 ccm Kohlensäure bei 0° und 760 mm Druck. Steht nur verwitterte Oxalsäure zur Verfügung, so muß man sie in wenig heißem Wasser lösen, die Lösung filtrieren und in der Kälte auskrystallisieren lassen. Die Krystalle sammelt man auf Fließpapier, preßt sie mehrfach mit Fließpapier ab und läßt sie im warmen Zimmer einige Stunden in dünner Schicht, mit Papier lose bedeckt, ganz trocken werden, d. h. so trocken, daß sie nicht mehr am glatten Papier haften.

Wir wollen in folgendem die zweitgenannte, für praktische Luftuntersuchungen übliche Oxalsäurelösung zugrunde legen. Rechnet man auf großen Kohlensäuregehalt, so nimmt man die Lösung von Barytwasser und Oxalsäure entsprechend 2—4 mal stärker.

Zur Herstellung des Barytwassers löst man pro Liter ca. 4 1/2 g reines krystallisiertes Bariumhydroxyd ($BaO_2H_2 + 8H_2O$), dazu fügt man pro Liter ca. 1/4 g Bariumchlorid, um etwaigen Ätzalkaligehalt des Bariumhydroxyds unschädlich zu machen. Die erhaltene leicht trübe Flüssigkeit läßt man in einer Flasche, wie sie Fig. 2 zeigt, absitzen. Das aufgesetzte Röhrchen enthält Bimsstein, der in einer Eisenschale erhitzt und nachher in Natronlauge geworfen ist. Dieser Natronbimsstein

hält die Luftkohlensäure zurück, wenn wir mit einer Pipette aus dem mit einem Gummischlauch und Quetschhahn versehenen heberförmigen Schenkel Barytwasser absaugen.

Wir bestimmen nun den Titer des Barytwassers, indem wir 25 ccm aus der Barytwasserflasche klar ansaugen, in das Kölbchen fließen lassen und 2 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Rosolsäure- oder Phenolphthaleinlösung zusetzen. Wir verbrauchen für 25 ccm Barytwasser ca. 24 ccm unserer Oxalsäure. Wir hören mit der Titrierung auf, sowie zum erstenmal die rote Rosolsäure- oder Phenolphthaleinfarbe verschwunden ist.

Wir verdanken Pettenkofer zwei Verwendungsweisen der hier angegebenen Lösungen, die sich gegenseitig in sehr glücklicher Weise ergänzen. Während die erste (Flaschenmethode) die Bestimmung des momentanen Kohlensäuregehalts ermöglicht, gestattet die zweite Methode (Röhrenmethode), den Durchschnittsgehalt an Kohlensäure in einem Raume zu bestimmen.

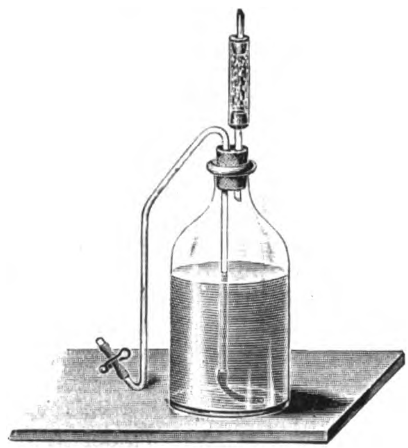


Fig. 2. Kohlensäurebestimmungsapparat.

a) Pettenkofers Flaschenmethode. In eine 2—5 l (meist ca. 4 l) fassende, durch Füllen mit destilliertem Wasser geeichte und nachher wieder vollkommen getrocknete Flasche bringt man durch etwa 60 Stöße mit einem Blasebalg, an dessen Spitze ein Schlauch angesetzt ist, die Luft des Raumes, den man untersuchen will. Man vermeide dabei, seine Atemluft, die 4% Kohlensäure enthält, beizumischen. Hierzu stellt man am besten die Flasche auf einen Stuhl und wendet bei der Handhabung des Blasebalgs den Kopf ab. Nach 60 Stößen setzt man eine gut schließende Kautschukkappe auf den Hals der Flasche, notiert Barometerstand und Temperatur des Raumes und gibt hierauf 100 ccm klares Barytwasser in die Flasche, indem man die Kautschukkappe etwas lüftet und den Schnabel der Pipette weit durch die Lücke in die Flasche hineinschiebt. Man zieht die Pipette zurück und verschließt wieder sorgfältig mit der Kautschukkappe. Das Einfüllen des Barytwassers kann ruhig $\frac{1}{4}$ Stunde nach der Entnahme der Luftprobe und in einem anderen Raume geschehen, wenn dieser nur ungefähr gleiche Temperatur wie die Entnahmestelle hat. Durch sanftes Umschwenken, wobei kein Barytwasser an den Kautschuk spritzen soll, absorbiert man binnen einer halben Stunde die Kohlensäure. Hat man mehrere Proben gleichzeitig zu bearbeiten, so schüttelt man zweckmäßig jede Flasche 2 bis 3 Minuten und beginnt dann wieder bei der ersten. Jede Flasche soll

etwa im ganzen binnen $^1/_2$ Stunde 6—10 Minuten geschüttelt werden. Man gießt nun das getrübte Barytwasser am offenen Fenster möglichst rasch durch einen kleinen Trichter in eine nur wenig über 100 ccm fassende Stöpselflasche ab, verstöpselt und wartet 1—2 Stunden, bis sich das Bariumcarbonat abgesetzt hat. Jetzt führt man eine 25-ccm-Pipette in das Glas ein bis etwa 1 cm vom Boden, saugt 25 ccm, ohne den Bodensatz aufzuwirbeln, an, hebt die Pipette heraus und titriert wie oben mit Oxalsäure. Am besten wiederholt man die Titrierung mit einer zweiten Probe, wobei man wieder ein Aufwirbeln des Bodensatzes vermeidet.

Die Berechnung vollzieht sich sehr einfach. War der Titer des Barytwassers vor der Absorption 24, nach der Absorption 22,2, so sind von 25 ccm Barytwasser 1,8 Viertelkubikzentimeter Kohlensäure absorbiert, von 100 ccm also 1,8 ccm Kohlensäure. Hatte die Flasche ein Volum von 2800 ccm bei 17° und 758 mm Barometerstand, so ist dieses Volum minus 100 = 2700 (wegen der Luftverdrängung durch das Barytwasser) nach den Reduktionstabellen VIII—X des Anhanges mit 0,939 zu multiplizieren, was 2535 ccm bei 0° und 760 Barometerstand ergibt. Die Reduktion ist notwendig, weil ja die Kohlensäure auch bei 0° und 760 mm gerechnet ist. Es ergibt sich ein Kohlensäuregehalt von 0,7‰.

Sollen die Angaben in Milligramm pro Liter gemacht werden, so wird man mit der zuerst angegebenen Oxalsäure titrieren, sonst aber genau, wie oben angegeben, verfahren; auch hier wird man das Flaschenvolum auf 0° und 760 mm umrechnen.

Auf die zahlreichen Verbesserungsvorschläge der Pettenkoferschen Flaschenmethode einzugehen, lohnt nicht. Die minimalen Fehler, welche nach dieser klassischen Methode gemacht werden können, kommen praktisch in keiner Weise in Betracht, da Angaben in Promille und Zehntelpromille vollkommen ausreichen. Am ersten hat es einen Sinn, zur Verfeinerung der Methode größere Flaschen zu wählen, bis etwa 6 l.

b) Die Pettenkofersche Röhrenmethode. Durch eine schräg gestellte Röhre von der in Fig. 3 abgebildeten Form, welche zu etwa $^3/_4$ mit einer abgemessenen Menge (100—250 ccm) Barytwasser gefüllt ist, läßt man mit Hilfe eines Aspirators langsam die zu untersuchende Luft streichen, so daß eine Blase sich an die andere reiht. Zur Erhöhung der Genauigkeit empfiehlt es sich, zwei solche Röhren hintereinander einzuschalten und sich zu überzeugen, daß die zweite Röhre nur Spuren von Kohlensäure absorbiert. Hat man je nach dem Kohlensäuregehalt 1—4 l Luft durchgesaugt, so nimmt man den Aspirator ab, schließt die erste Röhre nach Entfernung des Kautschukstöpsels mit dem Daumen, nimmt nun die Röhre aus dem Stativ und entleert sie in eine geeignete Stöpselflasche durch Einführung des Schnabels und Loslassen des Daumens. Eine vollständige Entleerung der Röhre ist praktisch gleichgültig. Ebenso entleert man die zweite Röhre in eine zweite Flasche.

Die Titrierung und Berechnung geschieht genau wie bei der Flaschenmethode, auch hier muß Temperatur und Druck der Luft bekannt sein. Die Methode ist besonders wertvoll zur Untersuchung von Luft, die sich

an schwer zugänglichen Orten befindet. So wird z. B. die Bodenluft leicht untersucht, indem man eiserne, in der Nähe der Spitze und auch seitlich perforierte Röhren in den Boden schlägt. Erst wird mit der Wasserluftpumpe oder mit einem großen Aspirator eine Zeitlang Luft aus der Röhre abgesaugt, um dann Proben, wie eben beschrieben, durch Barytröhren streichen zu lassen. Auch Luft aus Öfen, Schornsteinen, Gärbehältern läßt sich so untersuchen. Endlich ist die Methode sehr bequem, um die gesamte Kohlensäure zu bestimmen, die bei einem bestimmten Vorgang in einer gewissen Zeit gebildet wird, z. B. die Kohlensäuremenge, welche eine Stearinkerze oder eine Hefekultur in $^1/_2$ Stunde bildet. Man saugt dann einfach durch einen Behälter, in dem der Vorgang sich abspielt, einen Luftstrom, den man vorher von Kohlensäure befreit und nachher durch Barytröhren leitet. Ist viel CO_2

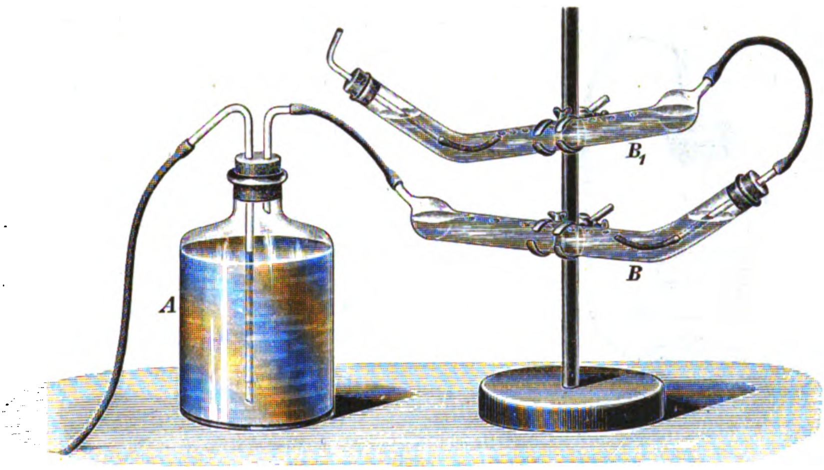


Fig. 3. Kohlensäurebestimmung nach Pettenkofer.

zu erwarten, so nimmt man starkes Barytwasser, große Röhren (250 ccm) und schaltet eventuell drei hintereinander.

Im Laufe des letzten Jahrzehnts ist viel getan worden, um die gasvolumetrische Methode der Kohlensäurebestimmung in den Dienst der Praxis zu stellen. Dieselbe beruht darauf, daß ein abgegrenztes Luftvolumen vor und nach Absorption der in ihm enthaltenen Kohlensäure genau gemessen wird. Der zuerst von Pettersson (Zeitschr. f. analyt. Chemie 25, 467; 1886) angegebene und hernach von Petterson und Palmquist (Ber. 20, 2129; 1887) modifizierte Apparat besteht aus drei Hauptteilen: aus der Meßpipette mit dem Skalenrohre, welches durch einen Kautschukschlauch mit einem beweglichen Quecksilbergefäß verbunden ist, aus dem Orsatschen Kalirohre zur Absorption der Kohlensäure und aus dem Kompensationsgefäße mit Manometer, welches zur Beseitigung des Einflusses der Temperatur und der Druckunterschiede überhaupt bestimmt ist. — Die weiteren Modifikationen

dieses Apparates, wie sie von Gerda Troili-Pettersson (Zeitschr. f. Hygiene 26, 57; 1897), von Teich (Arch. f. Hygiene 19, 38; 1893) und von Bleier (Zeitschr. f. Hygiene 27, 111; 1898) beschrieben worden sind, hatten alle den Zweck, die Petterssonsche Methode, die ungemein genaue Resultate gibt, den Bedürfnissen der hygienischen Praxis anzupassen. Möglichst vereinfacht ist der in neuerer Zeit von Bleier angegebene Apparat. Immerhin ist es vorderhand dem gasvolumetrischen Verfahren noch nicht gelungen, die maßanalytische Methode der Luftkohlensäurebestimmung für hygienische Zwecke zu verdrängen.

Annäherungsmethoden.

Handelt es sich nicht um die höchste Analysenschärfe, sondern um die Erlangung eines für praktische Zwecke ausreichenden Befundes mit einer Genauigkeit von etwa 10%, und soll zudem ein leicht transportabler handlicher Apparat Verwendung finden (insbesondere bei Luftkontrolle in hygienischem Interesse in Fabriken, Schulen usw.), so genügt die Verwendung einer minimetrischen Methode. Man bestimmt dabei, wie wenig Luft eben ausreicht, um die charakteristische Veränderung eines Reagens zu erreichen.

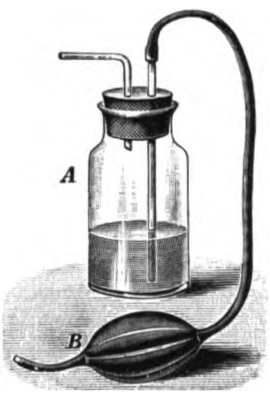


Fig. 4. Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Zeckendorf.

Die bequemste Methode dieser Art ist die von Lunge und Zeckendorf (Zeitschr. f. angew. Chemie 1, 395; 1888 und 2, 12; 1889). Man stellt sich eine $n/_{10}$-Sodalösung her, indem man 5,3 g wasserfreie oder 14,3 g krystallisierte, 10 Mol. Krystallwasser enthaltende Soda in 1 l destillierten Wassers löst und der Lösung mit 0,1 g Phenolphthalein eine dunkelrote Färbung erteilt. Von dieser Flüssigkeit, die sich bei gutem Verschluß monatelang hält, setzt man vor dem Gebrauch 2 ccm zu 100 ccm destillierten, frisch ausgekochten und in einer verschlossenen Flasche abgekühlten Wassers. Die Bestimmung wird in dem Fläschchen *A* (Fig. 4) vorgenommen; dasselbe besitzt einen Inhalt von 110 ccm und hat einen weiten Hals, in welchem sich ein Gummistopfen mit doppelter Bohrung befindet[1]). In der einen Bohrung steckt eine kurze, über dem Stopfen rechtwinklig abgebogene, in der andern eine längere, bis beinahe auf den Boden des Fläschchens reichende Glasröhre, deren freies Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem Ballon *B* von 70 ccm Inhalt verbunden ist, der, mit Klappen versehen, die Luft nur in einer Richtung durchläßt. Nachdem man den Apparat in leerem Zustande durch mehrfaches Zusammendrücken und Erschlaffenlassen

[1]) Ein Fläschchen mit engerem Hals und kleinerem Gummistöpsel verbilligt den Apparat erheblich.

des Kautschukballons mit der zu untersuchenden Luft gefüllt hat, gießt man rasch 10 ccm des verdünnten Reagens in das Fläschchen hinein, preßt den Inhalt des Ballons langsam durch die Flüssigkeit und schüttelt während 1 Minute. Unterdessen füllt sich der Ballon von neuem mit Luft, und es wird nun so lange durchgeblasen und jedesmal 1 Minute geschüttelt, bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer gelblichen Platz macht. Bei größerem Kohlensäuregehalte der zu untersuchenden Luft ist ein 2—4maliges Durchblasen schon genügend, um die Entfärbung des Reagens hervorzubringen, während bei reiner Luft 30 bis 40 Füllungen benötigt werden können. Lunge und Zeckendorf haben für die hier angenommene Stärke des Reagens ($n/_{500}$-Sodalösung) folgende Verhältniszahlen zwischen dem Kohlensäuregehalt der Luft und der Zahl der Füllungen angegeben:

Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Promille	Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Promille
2	3,00	15	0,74
3	2,50	16	0,71
4	2,10	17	0,69
5	1,80	18	0,66
6	1,55	19	0,64
7	1,35	20	0,62
8	1,15	22	0,58
9	1,00	24	0,54
10	0,90	26	0,51
11	0,86	28	0,49
12	0,83	30	0,48
13	0,80	35	0,42
14	0,77	40	0,38

Wie die Tabelle zeigt, ist die Methode recht umständlich, sowie die Luft rein ist (schon bei 0,5‰ ist 26 Minuten langes Schütteln für eine einzige Bestimmung nötig), dagegen ist sie recht gut für die Bestimmung von Gehalten von 1—3‰, wie sie in dicht bewohnten Zimmern häufig vorkommen. — Bei noch unreinerer Luft fand ich mit meinem Schüler Fuchs[1]) eine doppelt so konzentrierte Natriumcarbonatlösung (4 ccm Stammlösung auf 100) praktisch, weil die Resultate in diesem Fall mit der schwachen Lösung zu ungenau wurden. Es bedeuten dann:

16 Füllungen	= 1,2%	5 Füllungen	= 3,0%
8 ,,	= 2,0%	4 ,,	= 3,6%
7 ,,	= 2,2%	3 ,,	= 4,2%
6 ,,	= 2,5%	2 ,,	= 4,9%

Calvi ersetzt die Gummibirne durch eine Metallpumpe (Chem. Zentralbl. 1910, II, 833).

Ein anderer von Wolpert angegebener, auf dem gleichen Prinzip beruhender Apparat ist, nachdem eine Reihe konstruktiver Mängel beseitigt ist, auch wohl brauchbar (Arch. f. Hygiene 27, 291). Er hat den Vorteil, daß man mit dem 20 cm langen und 3 cm dicken spritzen-

[1]) Lehmann, K. B., Die Methoden der prakt. Hygiene. 2. Aufl., S. 139; auszüglich in Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 620; 1899.

förmigen leichten Glasapparat[1]) sehr bequem auch „im geheimen" Luftproben untersuchen kann, daß die Analysen bei Übung nicht lange dauern, dafür aber den Nachteil, im Maximum nur 50 ccm Luft zu untersuchen und nur 2 ccm einer sehr schwachen Natriumcarbonatlösung zu verwenden. Die Methode hat ihrem Erfinder namentlich zur Untersuchung der Kleiderluft gute Dienste geleistet, die er durch eine Hohlnadel, mit seiner Spritze durch die Kleidung hindurchstechend, entnahm.

Die beiden Annäherungsmethoden[2]) haben den Nachteil, daß der Untersucher jede entnommene Probe an Ort und Stelle fertig untersuchen muß, ehe er eine zweite nehmen kann, während man nach der Pettenkoferschen Flaschenmethode beliebig viele Proben, bis zu 10 in einer Stunde, allein entnehmen kann — wenn man nur die nötigen Flaschen transportieren kann.

4. Stickstoff.

Den Stickstoff bestimmt man bei Luftuntersuchungen stets aus der Differenz der Summe aller anderen Bestandteile von 100. Bei reiner Luft subtrahiert man einfach den Sauerstoff, Kohlensäure und Wassergehalt von 100; bei Fabrikluft können noch andere Bestandteile in genügender Menge vorhanden sein, um Berücksichtigung zu verdienen. Argon usw. pflegt als Stickstoff gerechnet und nicht bestimmt zu werden.

5. Wasserdampf.

Wie oben erwähnt, schwankt der Wassergehalt der Luft besonders stark. Bekanntlich vermag die Luft bei jeder Temperatur eine bestimmte Menge Wasser im Kubikmeter zu enthalten. Diese Menge in Gramm ausgedrückt nennt man die maximale Feuchtigkeit. Die maximale Feuchtigkeit beträgt bei Temperaturen zwischen 7° über Null und 30° über Null etwa so viel Gramm, als die Luft Grade Celsius warm ist.

Mit absoluter Feuchtigkeit bezeichnet man die Menge Wasser in Gramm, welche in 1 cbm zur Zeit vorhanden ist. Das Verhältnis der absoluten zur maximalen ausgedrückt in Prozent heißt relative Feuchtigkeit. Sättigungsdefizit nennt man die Differenz von maximaler und absoluter Feuchtigkeit.

Andere Autoren geben statt der besprochenen Größen die Wasserdampftension (Dunstdruck) in Millimeter Quecksilber an. Man kann auch hier maximale, absolute, relative Tension und Spannungsdifferenz unterscheiden.

---

1) Zu beziehen vom Mechaniker des Hygienischen Institutes in Berlin.

2) Eine Verbesserung bzw. Verfeinerung derselben durch Rosenthal (ein Aspirator saugt gemessene Luftmengen in feinem Strahl durch die Absorptionsröhre) beurteile ich wie Wolpert: Der Apparat verliert an Bequemlichkeit und Transportfähigkeit, was er an Genauigkeit gewinnt. Man kann gerade so gut nach Pettenkofer ganz genau arbeiten. Vgl. Wolpert, Hygien. Rundschau 1895, 79.

Höchstmöglicher Wassergehalt in 1 cbm Luft in Gramm. Höchstmögliche Wasserdampfspannung der Luft in Millimeter Quecksilber bei verschiedener Temperatur.

Temperatur	Spannung	Gramm Wasser	Temperatur	Spannung	Gramm Wasser	Temperatur	Spannung	Gramm Wasser
— 10°	2,0	2,1	8°	8,0	8,1	21°	18,5	18,2
— 8	2,4	2,7	9	8,5	8,8	22	19,7	19,3
— 6	2,8	3,2	10	9,1	9,4	23	20,9	20,4
— 4	3,3	3,8	11	9,8	10,0	24	22,2	21,5
— 2	3,9	4,4	12	10,4	10,6	25	23,6	22,9
0	4,6	4,9	13	11,1	11,3	26	25,0	24,5
1	4,9	5,2	14	11,9	12,0	27	26,5	25,6
2	5,3	5,6	15	12,7	12,8	28	28,1	27,0
3	5,7	6,0	16	13,5	13,6	29	29,8	28,6
4	6,1	6,4	17	14,4	14,5	30	31,6	30,1
5	6,5	6,8	18	15,2	15,1	50	92,2	83,4
6	7,0	7,3	19	16,3	16,2	70	233,8	199,3
7	7,5	7,7	20	17,4	17,2			

Zur Bestimmung der **absoluten Feuchtigkeit** kann man sich des Durchleitens gemessener Volumina Luft durch zwei hintereinandergeschaltete Kölbchen mit Bimsstein bedienen, der in heißem Zustand in konzentrierte Schwefelsäure geworfen wurde. Die Kölbchen sind mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehen. Auch das Durchleiten durch zwei Kölbchen mit konzentrierter Schwefelsäure kann ein meist hinreichend genaues Resultat ergeben. Wichtig ist stets der Nachweis, daß das zweite Gefäß nur unbedeutende Wassermengen aufgenommen hat. Man hat pro Liter Luft bei Zimmertemperatur eine Gewichtszunahme von 2 bis allerhöchstens etwa 25 mg zu erwarten.

Häufiger als die chemische Methode der Wassergehaltsbestimmung werden physikalische angewendet. Mit Hilfe des **Augustschen Psychrometers** läßt sich durch zwei Temperaturablesungen und eine einfache Rechnung der Wassergehalt der Luft mit einer Genauigkeit bestimmen, die in der Mehrzahl der Fälle genügen dürfte. Die Konstruktion und Verwendung des Apparates ist kurz beschrieben die folgende. Ein Stativ trägt zwei genau verglichene, in Zehntelgrade geteilte Quecksilberthermometer. Die Kugel des einen Thermometers ist mit einem Tülläppchen glatt umspannt, das mit einem dochtartig zusammengedrehten Zipfel in ein Näpfchen mit Wasser eintaucht. Man exponiert den Apparat eine Weile der zu untersuchenden Luft und liest t_s, die Temperatur des trockenen, und t_h, die Temperatur des feuchten Thermometers ab und bestimmt die Differenz der beiden Temperaturen. Nach der Formel:

$$a = f_{t_s} - (t_s - t_h)\,c$$

berechnet man a, die absolute Feuchtigkeit, wobei f_{t_s} die aus der Tabelle zu entnehmende maximale Feuchtigkeit bei der Temperatur des trockenen Thermometers und c eine Konstante ist, welche für Temperaturen über 0° 0,65, für Temperaturen unter 0° 0,56 beträgt. Diese von dem

Erfinder des Psychrometers ermittelten Werte für die Konstante sind in Zimmern für stagnierende Luft etwas zu klein. Man nimmt hier besser die Konstante etwa gleich 0,8—0,9 an; sonst erhält man zu große Werte.

Eine Verbesserung des Psychrometers, die aber nur bei feineren Untersuchungen angewendet zu werden pflegt, ist dadurch gegeben, daß man die beiden Thermometer am Kopf mit einer Öse an einer geflochtenen Schnur befestigt, so daß die Entfernung von der Thermometerkugel bis zu der Stelle, wo man die Schnur anfaßt, genau 1 m ist. Man schwingt nun zunächst das trockene, dann das feuchte Thermometer, dessen Kugel man mit einer doppelten Gazeschicht umbunden und in Wasser getaucht hat; je 100 mal im Kreise, so daß man gerade in einer Sekunde eine Schwingung ausführt. Die Ablesung der Temperatur hat rasch zu erfolgen. Man teilt die Thermometer gewöhnlich in Fünftelgrade, um aus einiger Entfernung ablesen zu können. Für das „Schleuderpsychrometer" pflegt man 0,53 als c zu rechnen.

Die Ausrechnung des Dunstdrucks (absolute Tension) findet nach der Formel statt:

$$d_a = d_{t_s} - 0{,}000706 \times b \times (t_s - t_h),$$

wobei b den Barometerstand bedeutet. d_a ist der absolute Dunstdruck, d_{t_s} der Dunstdruck bei der Temperatur t_s des trockenen Thermometers.

Auch mit einem guten Haarhygrometer kann man befriedigende Feuchtigkeitsbestimmungen machen; doch muß man sich überzeugen, daß das Haarhygrometer, das man besitzt, zur Zeit, wo man es benützen will, mit einem Psychrometer oder noch besser mit der chemischen Analyse übereinstimmende Resultate liefert. Ein (am besten von einer meteorologischen Station) geprüftes Haarhygrometer ist der bequemste Apparat zur Wasserbestimmung in der Luft. Es gibt zwar nicht die absolute, sondern die relative Feuchtigkeit an; doch kann man aus der relativen Feuchtigkeit r und der nach der Temperaturablesung aus den Tabellen ermittelten maximalen Feuchtigkeit m sehr leicht die absolute a berechnen nach der Formel:

$$\frac{m \cdot r}{100} = a.$$

Hat der Chemiker nicht viele Feuchtigkeitsbestimmungen auszuführen, und verfügt er nicht über zuverlässige geeichte Instrumente, so ist die direkte Wägung des Wassers immer die zuverlässigste Methode.

Die Umrechnung von Spannung in absolute Feuchtigkeit und umgekehrt findet folgendermaßen statt:

$$\text{absolute Feuchtigkeit} = \frac{\text{Spannung}}{1 + 0{,}00366\,t} \cdot 1{,}06$$

$$\text{Spannung} = \text{absolute Feuchtigkeit} \cdot \frac{1 + 0{,}00366\,t}{1{,}06}.$$

Für praktische Zwecke darf bei mittleren Temperaturen Spannung ungefähr = Wassergehalt gesetzt werden (vgl. Tab. S. 645).

6. Allgemeines über die Bestimmung der in den folgenden Abschnitten behandelten, meist nur in Spuren in der Luft vorhandenen Substanzen.

Die Untersuchung auf andere Substanzen als Sauerstoff, Stickstoff, Wasser und Kohlensäure verlangt meist eine ganz besondere Sorgfalt, weil dieselben nur in sehr geringen Mengen[1]) in der Luft vorhanden zu sein pflegen. Ist schon die Untersuchung der Luft in geschlossenen Räumen deshalb nicht selten eine ziemlich schwierige Aufgabe, so erheischt es meist ganz besondere Umsicht, zuverlässige und brauchbare Werte für den Gehalt der Luft im Freien an anderen Bestandteilen als den oben genannten zu gewinnen. Die Ausführungen der folgenden Abschnitte sollen vorwiegend dem Nachweis sehr kleiner Mengen gewidmet sein, wie sie insbesondere durch den Fabrikbetrieb sich der Luft beimischen. Es wird dabei vielfach auf andere Stellen dieses Buches zu verweisen sein, wo sich Methoden beschrieben finden, die zur Bestimmung größerer Mengen der fraglichen Gase unter anderen Verhältnissen geeignet sind.

Zum Aspirieren größerer Luftmengen wird man sich in den Laboratorien in der Regel der Wasserstrahlluftpumpe bedienen und die aspirierten Luftmengen mit einer Gasuhr messen. Stehen diese Mittel nicht zur Verfügung, oder handelt es sich um die Untersuchung kleinerer Luftmengen, oder muß die Untersuchung im Freien vorgenommen werden, so leisten größere Aspiratoren aus Glas (Schwefelsäureballons), die nach Bedarf mehrmals gefüllt werden müssen, eventuell auch geeichte Fässer, die zu Aspiratoren umgearbeitet sind, recht gute Dienste. Der Improvisationsgeschicklichkeit des Untersuchers sind dabei häufig große Aufgaben gestellt, namentlich erschweren starker Wind und extreme Temperaturen die Arbeit.

Handelt es sich nur um qualitativen Nachweis eines in Spuren vorhandenen Gases in der Luft, oder sind die Mengen desselben so gering, daß auf einen quantitativen Nachweis in einem bestimmten Luftvolum prinzipiell verzichtet werden muß (z. B. minimale Spuren freier Säure in der Luft), so hat man teils versucht, mit ausgehängten Reagenspapieren (Lackmuspapier, Bleinitratpapier, Palladiumchlorürpapier) Ergebnisse zu erzielen, teils hat man nach dem Vorschlag von Ost und H. Wislicenus Stoffproben, die mit geeigneten Absorptionsflüssigkeiten (z. B. Barytwasser) getränkt waren, in der Luft aufgehängt und dieselben später auf absorbierte Stoffe, z. B. Fluorwasserstoff, Schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure usw. untersucht.

Absorptionsgefäße für die Gase bei quantitativen Bestimmungen sind in den verschiedensten Formen zu verwenden. Viel gebraucht werden U-förmige Röhren, die zweckmäßig zwei Kugeln über dem horizontalen Verbindungsstück tragen (Peligotsche Röhren),

[1]) Viele Methoden zur Ermittlung minimalster Verunreinigungen in der Luft, spez. der Stadtluft siehe bei Rubner, Arch. f. Hyg. 59. Hier haben nur einzelne Angaben daraus Verwendung finden können.

auch die sogenannten Birnen nach Will-Varrentrapp werden oft verwendet. Schon bei der Kohlensäure ist die Pettenkofersche Röhre erwähnt, auch die Zehnkugelröhre (S. 819) ist ein vortrefflich wirkender Apparat, namentlich zur Absorption größerer Mengen. Für kleine Mengen benutze ich am meisten nach einem Vorschlag von Rosenthal ca. 30 cm lange, ca. 1,8 cm weite, oben auf 2,5 cm erweiterte Röhren, die ca. 25 ccm Reagens fassen, und in die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen ein langes, fein ausgezogenes und ein kurz abgeschnittenes Rohr eintaucht. Immer sollte man zur quantitativen Bestimmung zwei Absorptionsröhren hintereinander einschalten und sich außerdem durch Anwendung empfindlicher qualitativer Proben davon überzeugen, daß durch das zweite Gefäß nichts durchgeht. Man wird zur Absorption geringer Gasmengen, wenn es sich, wie gewöhnlich, um eine Bestimmung durch Zurücktitrieren handelt, eine möglichst schwache Konzentration der Absorptionsflüssigkeit verwenden, weil die Resultate dadurch genauer werden.

In manchen Fällen ist auch Durchleiten der Gase durch Glasröhren in Kältemischungen (Eis + Kochsalz = —16°, Kohlensäureschnee + Aceton = —87°, flüssige Luft = —240°) zur Kondensation und Isolierung der gesuchten Stoffe brauchbar.

Absorption in Watte fand ich für Salpetersäuredämpfe und Teer sehr gut — siehe unten. Über Absorption in Holzkohle siehe Homfray, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1019, 1857; Hempel und Vater, Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 724; 1912.

7. Wasserstoff.

Ein nennenswerter Wasserstoffgehalt findet sich nicht in der freien Luft der Atmosphäre, erst in gewaltigen Höhen (70 km), vgl. Megener (Zentralbl. 1911, I, 1245; 1912, II, 746).

In Kohlenbergwerken kommt Wasserstoff häufig reichlicher vor. (Scrivain, Zentr.-Bl. 1910, I, 1450.)

Paal und Hartmann (Ber. 43, 243; 1910), Brunk (Chem. Ztg. 34, 1313; 1910), Burrell und Oberfell (Zentr.-Bl. 1915, I, 913) zeigen, daß sich Wasserstoff durch eine Mischung von 2 g kolloidalem Palladium und 5 g Pikrinsäure in 100 ccm gut absorbieren läßt, solange es sich nicht um große Mengen handelt (vgl. S. 295).

8. Wasserstoffsuperoxyd.

Namentlich durch die unermüdlichen Untersuchungen von Schöne (vgl. insbesondere Zeitschr. f. analyt. Chemie 33, 137; 1894) ist festgestellt, daß H_2O_2 ein fast konstanter, wenn auch oft nur minimaler Bestandteil der atmosphärischen Luft ist. Am ehesten ist er im Regenwasser nachweisbar, das für diesen Zweck in Porzellan- oder Glasgefäßen gesammelt wird. Der Schnee hat meist nur einen geringen Gehalt, weil der H_2O_2-Gehalt der Luft in der sonnigen Jahreszeit sein Maximum, im Winter sein Minimum hat. 0,05—0,06 mg H_2O_2 in 1 l Regenwasser

nennt Schöne einen schwachen Gehalt, 1 mg in der gleichen Menge einen sehr hohen und seltenen. Sehr gering ist der H_2O_2-Gehalt der Luft. Schöne gibt als Maximum 0,57 mg in 1000 cbm (!) an. Schöne hat namentlich in dem Reif, der sich auf Kältemischungen niederschlug, H_2O_2 in der Luft gesucht. — In der Zimmerluft wird man kaum etwas von H_2O_2 finden.

Von den H_2O_2-Reaktionen sind namentlich drei wichtig:

1. Die Blaufärbung von Chromsäure durch H_2O_2. Man überschichtet die H_2O_2 haltende Lösung, der man eine Spur Kaliumbichromat zugesetzt hat, mit Äther, fügt eine Spur Schwefelsäure zu und schüttelt. Die entstehende blaue Überchromsäure färbt den Äther prachtvoll. Die Chromatmenge muß um so kleiner gewählt werden, je weniger H_2O_2 vorhanden ist. — Leider ist im Regenwasser niemals so viel H_2O_2 anwesend, daß diese eindeutige Reaktion einträte.

2. Die Bläuung von Jodkaliumstärke auf Zusatz von Eisenvitriol (Schönbein). Bleibt Regenwasser auf Zusatz von vorschriftsmäßig hergestellter Jodkaliumstärke (s. u.) farblos[1]), färbt sich aber auf Zusatz von sehr wenig Eisenvitriol später blau, so ist die Anwesenheit von H_2O_2 nachgewiesen (Schöne). Man fügt zu dem nicht angesäuerten Regenwasser auf 25 ccm 1 ccm $5^0/_0$ige Jodkaliumlösung und 2—3 ccm Stärkelösung. Jetzt darf noch keine Bläuung eintreten[1]). Hierauf fügt man 1 bis wenige Tröpfchen einer $^1/_2{}^0/_0$igen Eisenvitriollösung hinzu, und zwar so wenig als möglich.

Säurezusatz, viel Stärke, viel Eisenvitriol stören die Empfindlichkeit der Reaktion. Die Stärkelösung bereitet Schöne folgendermaßen: Man schüttelt 1 g beste Stärke in Stücken in einem Reagensglas mit 20—25 ccm destilliertem Wasser, läßt 1—2 Minuten absitzen und gießt die suspendiert gebliebene Stärke in 4—500 ccm kochendes Wasser. Nachdem man 1 Minute lang das Kochen hat fortdauern lassen, läßt man abkühlen. Man kann unter Verwendung geeigneter Vergleichsproben eine colorimetrische Bestimmung des H_2O_2 erreichen; bei größeren Mengen ist auch eine Titrierung des freien Jods mit Natriumthiosulfat möglich. 1 ccm $n/_{10}$-Natriumthiosulfat = 1,7 mg H_2O_2.

3. Als weitere Methode empfiehlt Schöne die ebenfalls schon von Schönbein benutzte Guajak-Malzauszug-Methode, welche unter Berücksichtigung vieler Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln sehr gute Resultate gibt.

Man braucht:

a) Eine frische, jedenfalls im Dunklen aufbewahrte Guajakharzlösung, hergestellt mit 2 g aus dem Inneren von im Dunklen aufbewahrten Guajakharzbrocken, aufgelöst in 100 ccm $96^0/_0$igem, vorher nicht an der Sonne gestandenen Alkohol. (Belichtetes Guajak wird erst blau, dann braun und unfähig, sich später wieder blau zu färben; belichteter Alkohol gibt H_2O_2-Reaktionen. Alte Guajaklösungen geben ohne H_2O_2 Blaugrünfärbungen.)

---

[1]) Nach längerer Zeit (mehrere Stunden) bringt H_2O_2 auch ohne Eisensulfat eine positive Reaktion hervor.

b) Eine frisch bereitete Diastaselösung. Bei der Käuflichkeit reiner, trockener, haltbarer Diastase braucht man keine Malzauszüge anzufertigen.

Die zu prüfende Lösung muß ganz schwach alkalisch, jedenfalls nicht sauer sein. Man versetzt 100 ccm H_2O_2 enthaltende Flüssigkeit mit 1 ccm Guajaklösung und $^1/_2$—1 ccm Diastaselösung und wartet einige Minuten — eine mehr oder weniger intensive hellblaue Farbe verrät das H_2O_2. Die Reaktion erreicht bei dieser Versuchsanordnung bald ihr Maximum, allmählich blaßt die Farbe dann wieder ab. Neutrales Ammoniumnitrat gibt keine Spur von dieser Reaktion.

Rogai (Zentr.-Bl. **1915**, I, 399) empfiehlt als neue sehr scharfe Reaktion für Wasserstoffsuperoxyd die folgende: In einem Reagensglas mischt man je 2—3 Tropfen frisch bereiteter Ferrosulfatlösung und Kaliumrhodanidlösung, fügt 5—6 ccm Äther hinzu, schüttelt und versetzt vorsichtig mit der zu prüfenden Lösung. Ist H_2O_2 vorhanden, so nimmt der Äther je nach Gehalt an H_2O_2 eine hellrote bis blutrote Farbe an. Der Äther muß vorher über Kaliumbichromatlösung destilliert und in dunkler Flasche über ziemlich konzentrierter Ferrosulfatlösung aufbewahrt werden. Mit der Reaktion lassen sich 0,014 mg H_2O_2 nachweisen.

9. Ozon (vgl. S. 296).

Ozon ist in der Luft nur in Spuren vorhanden, und sicherlich sind alle älteren Angaben über quantitative Ozonbestimmungen unbrauchbar, da die angewendeten Reaktionen vieldeutig und unsicher waren. Namentlich ist jetzt allgemein anerkannt, daß die Blaufärbung einer angesäuerten Jodkaliumstärkelösung weder qualitativ, noch quantitativ zum Ozonnachweis brauchbar sei. Chlor, Brom und vor allem die sehr häufig in der Luft vorhandenen Stickoxyde bläuen sauren (Chlor und Brom auch neutralen) Jodkaliumkleister, Licht entfärbt ihn, ebenso Schwefelwasserstoff.

Da in neuerer Zeit eine Ozonisierung der Luft als hygienische Maßregel empfohlen ist, so ist auch ein Bedürfnis nach Bestimmung größerer Ozonmengen gegeben.

In vielen Fällen können das „Tetrapapier" von Wurster (Ber. **21**, 921; 1888), hergestellt von Dr. Theod. Schuchardt, Görlitz, und das „Tetramethylbasenpapier" von Arnold (Ber. **35**, 1324; 1902 und **39**, 2555; 1906) zum Ozonnachweis verwendet werden. Beim „Tetrapapier" ist die wirksame Substanz Tetramethyl-p-phenylendiamin, beim „Tetramethylbasenpapier" das Tetramethyldi-p-diamido-diphenylmethan (vgl. S. 123).

Zu einem sicheren Ozonnachweis könnte, wenn Chlor ausgeschlossen ist, die sofortige Bläuung einer neutralen Jodkaliumstärkelösung dienen, die durch Nitrite überhaupt nicht, durch H_2O_2 nur sehr spät erfolgt.

Als strengster Nachweis wäre nach Engler und Wild (Ber. **29**, 1940; 1896) folgender zu bezeichnen: Man saugt große Luftmengen erst durch fein verteilte Chromsäure zur Entfernung des H_2O_2, dann leitet

man das Gas durch eine Glasröhre, in die man nebeneinander legt: ein Mangansulfatpapier, das nur durch Ozon, aber nicht durch Chlor gebräunt wird (Mn_3O_4-Bildung), und ein Thalliumoxydulpapier, das durch salpetrige Säure farblos bleibt, durch Ozon aber gebräunt wird. Bräunung der Mangansulfat- und Thalliumoxydulpapiere beweist den Ozongehalt.

Über Ozonnachweis durch erhitztes (240°) oder mit Eisenoxyd enthaltendem Schmirgel gereinigtes Silberblech und viele chemische Einzelheiten über Ozon vgl. Kampschulte philos. Diss. Würzburg 1908.

Eine sichere Ozonbestimmung in der Luft[1]) ist kaum anzugeben. Das Titrieren der aus Jodkalium[2]) ausgeschiedenen Jodmenge durch Thiosulfat ist gewiß sehr brauchbar, wenn es sich um reine Luft handelt, die künstlich mit Ozon versetzt worden ist; für verunreinigte Luft hat das Verfahren aber doch Bedenken. Jedenfalls muß man die Jodkaliumlösung nicht angesäuert verwenden. Die Reaktion ist:

$$O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2KOH + J_2$$

1 ccm $n/_{1000}$-Thiosulfat (0,2482 g pro 1 l) = 0,024 mg O_3.

Lechner empfiehlt, Ozon mittels alkalischer $n/_{10}$-Jodkaliumlösung zu absorbieren, nach Ansäuern kann das Jod titriert werden. Die Methode ist in erster Linie für größere Ozonmengen ausgearbeitet (Zentr.-Bl. **1911**, II, 261. Hier allerlei Kautelen).

Nach Rothmund und Burgstaller (Monatsh. f. Chem. 34, 693; 1913) lassen sich Ozon und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander jodometrisch bestimmen:

„Man läßt die schwach saure (ca. 0,01-n.) Lösung bei ca. 0° auf so viel KBr einwirken, daß sie hernach ca. $^1/_3$% davon enthält, setzt etwas mehr KJ zu, als dem vorhandenen Ozon entspricht (ca. 3 ccm einer 0,1 n-KJ-Lösung genügen gewöhnlich) und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n-Natriumthiosulfat; der erhaltene Wert gibt das Ozon an. Dann fügt man 10 ccm einer $^1/_2$ n-KJ-Lösung, 1 ccm einer $n/_{10}$-Ammoniummolybdatlösung und 15 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 : 5) zu und titriert das neuerdings ausgeschiedene J nach 5 Minuten; der gefundene Wert entspricht dem H_2O_2.“

Die Methode beruht darauf, daß sich Ozon in saurer Lösung jodometrisch bestimmen läßt, wenn man es zunächst auf Kaliumbromid unter sorgfältiger Vermeidung der Verflüchtigung von Brom (im Original ein Apparat angegeben) einwirken läßt und nachher Kaliumjodid zusetzt. Um zu verhindern, daß das durch Ozon frei gemachte Brom vor dem Zusetzen von Kaliumjodid mit Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung

$$2Br + H_2O_2 = 2HBr + O_2$$

reagiert, führt man den größten Teil des freien Broms durch Kaliumbromid in das komplexe Ion Bn'_3 über. Nach der Bestimmung des Ozons

[1]) Neuere quantitative Angaben von Hatcher u. Arny (Am. Journ. Pharm. **1900**, 423) lauten: Februar 0,015—1,12 mg Ozon in 100 l, März 0,08—15,81 mg Ozon in 100 l.

[2]) Über die Anwendung von Cadmiumkaliumjodid zur Ozonbestimmung vgl. Baskerville, Zentr.-Bl. **1912**, II, 2142.

steigert der Zusatz von Molybdänsäure die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodion und H_2O_2 dermaßen, daß eine völlig genaue Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds ermöglicht wird. Die Methode steht an Genauigkeit und Einfachheit der Permanganatmethode kaum nach. Über Schwierigkeiten, Ozon, Stickstoffdioxyd und Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe von Kaliumjodid zu bestimmen, vgl. Bring (Zentr.-Bl. **1914**, I, 114).

Nach Harry Holmes (Zentr.-Bl. **1912**, II, 746) sind Ozon, NO_2 und H_2O_2 die einzigen oxydierenden Gase, die in normaler Luft vorkommen können. H_2O_2 reagiert (ohne Ferrosulfat) absolut nicht auf Jodkaliumstärke, NO_2 ist spärlich vertreten, Ozon ist Hauptursache der Bläuung in reiner Luft.

Eine quantitative Bestimmung von Ozon und Stickstoffdioxyd in der Atmosphäre haben Usher und Rao versucht. Sie beruht auf den Reaktionen

$$O_3 + NaNO_2 = O_2 + NaNO_3 \quad \text{und} \quad NO_2 + NaNO_2 = NO + NaNO_3$$

2 Siebenliterflaschen mit Glasstopfen werden mit Luft gefüllt, indem man in die eine die Luft durch 2 Röhren mit Chromsäure und gepulvertem Mangantrioxyd, in die andere Flasche nur durch eine Röhre mit Chromsäure einströmen läßt. In die erste Flasche gelangt Luft frei von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Die Luft enthält nur noch Stickstoffperoxyd. In der zweiten Flasche enthält die Luft noch Ozon und Stickstoffperoxyd, nur das Wasserstoffsuperoxyd ist entfernt. Jetzt wird die Luft in beiden Flaschen mit 25 ccm einer $n/_{40000}$ Natriumnitritlösung versetzt, zu deren Herstellung statt Wasser $n/_{1000}$-Natronlauge verwendet ist und mit 100 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Der Inhalt jeder Flasche wird zu 250 ccm aufgefüllt, 50 ccm davon mit 5 ccm Grieß-Ilosvayschem Reagens (S. 522) 10 Minuten auf 75° erhitzt und colorimetrisch mit einer ebenso behandelten $n/_{400000}$-Natriumnitritlösung verglichen. Das Nähere ist in dem mir nicht zugänglichen Original nachzusehen (vgl. Journ. Chem. Soc. London **111**, 799; 1917).

10. Schweflige Säure (Schwefeldioxyd).

Durch den Geruch sind Spuren zu erkennen. Bei stärkerem Gehalt der Luft hat man zuweilen saure Reaktion von Regentropfen beobachtet. Zuweilen weisen auch Pflanzenschädigungen auf einen Gehalt der Luft an diesem Gase hin — doch wird man in all diesen Fällen auch fast immer zeitweise mit dem Geruchsinn Beobachtungen zu sammeln vermögen.

Die quantitative Bestimmung der in der Stadtluft vorhandenen Spuren macht Schwierigkeiten wegen der Anwesenheit von HNO_2. Beim Durchsaugen durch nicht angesäuerte Permanganatlösung findet man zuviel, da die salpetrige Säure mitwirkt[1]). Hier wird die von Raschig empfohlene Modifikation des Reichschen Verfahrens (s. S. 762)

[1]) Über Schwefeldioxydbestimmung in Gasgemischen s. Sweeney, Outcault und Withrow, Zentr.-Bl. **1918**, I, 1061.

anwendbar sein. Rubner hat 500—1000 l durch Kokosnußkohle durchgehen lassen, dann die SO_2 aus der auf 100° resp. 180° erwärmten Kohle wieder ausgetrieben, in Bromlauge aufgefangen und als $BaSO_4$ gewogen. Er fand 1,5—2 mg SO_2 in 1 cbm Stadtluft. Die Schwierigkeiten dieser subtilen Methode siehe im Original. — Durch Baumwolle läßt sich, wie ich erprobte, SO_2 fast gar nicht absorbieren.

Zur quantitativen Bestimmung in der Fabrikluft leitet man möglichst viel Luft feinverteilt und nicht zu rasch durch 20 ccm einer titrierten $n/_{10}$-Jodlösung (vgl. S. 757). Die Reaktion findet statt nach der Gleichung: $SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$.

Wie beim Chlor erwähnt, schützt man sich auch hier vor einem Jodverlust durch Nachschaltung von 5 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat hinter die Jodvorlage. Nach Versuchsschluß vereinigt man die 20 ccm Jodlösung und die 5 ccm Natriumthiosulfatlösung, titriert die Mischung mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung und zieht das Resultat von 15 ab. Jedes Kubikzentimeter Differenz bedeutet 3,2 mg Schwefeldioxyd. Bei sehr kleinen SO_2-Mengen wird man wohl mit $n/_{50}$-Lösungen weiter kommen[1]).

Man kann auch die Luft durch Natronlauge leiten, Jodjodkalilösung zufügen und nach Ansäuern die SO_2 zu Schwefelsäure oxydieren und als Bariumsulfat wiegen.

Ost (Chem. Ind. 23, 292; 1900) und in neuerer Zeit namentlich auch Wislicenus (s. u.) haben versucht, sehr geringen SO_2-Gehalt der Luft dadurch nachzuweisen, daß sie Baumwollstoffproben (600 qcm) aufhängten, die mit Bariumhydroxyd oder Calciumhydroxyd getränkt waren. Diese Proben wurden dann nach Monaten auf schweflige Säure bzw. Schwefelsäure, unter Umständen auch auf Salzsäure oder Fluorwasserstoffsäure untersucht. Natürlich fehlt so die Möglichkeit einer Bezugnahme auf ein bestimmtes Luftvolum.

Diese Methoden reichen namentlich dann nicht aus, wenn die schweflige Säure nicht kontinuierlich, sondern periodisch, oder wenn sie in besonders kleinen Mengen in die Luft gelangt. Man kann sich im Winter damit helfen, daß man gleichalte Schneeproben aus dem Untersuchungsgebiet sammelt, und zwar am gleichen Tag und zur gleichen Stunde an Stellen, von denen man eine Beeinflussung durch den Schwefelsäuregehalt in der Luft vermutet, und an Stellen, wo sie ausgeschlossen ist.

Zur Untersuchung verwendet man den gleichmäßig in seiner ganzen Dicke entnommenen Schnee (etwa 1 kg), schmilzt denselben über einer Spiritusflamme (die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases enthalten schweflige Säure!) und versetzt 500 ccm des filtrierten Wassers mit

---

[1]) Über Bestimmung kleiner Mengen schwefliger Säure in der Luft durch direkte Titration von $2^1/_2$ l Luft mit $n/_{1000}$-Jodlösung unter Anwendung von Stärke haben Seidell und Meserve (Zentr.-Bl. 1914, I, 1899) gute Erfolge berichtet. Die Titration muß bald nach jeder Probeentnahme ausgeführt werden und bei der Schwierigkeit, die letzten Spuren SO_2 mit Jod zu binden, wird der Multiplikationsfaktor von 1,3 empfohlen. Man kann natürlich auf diese Weise viele und eventuell auch große Proben in kurzer Zeit entnehmen, es dürfte aber immer der Zusatz überschüssiger Jodlösung und Zurücktitrierung des Überschusses vorzuziehen sein.

einer überschüssigen Menge Jodjodkaliumlösung. Hierauf kocht man die dunkelbraune Lösung, bis sie farblos geworden ist, unter einem Abzug, der die Joddämpfe wegführt. In der Flüssigkeit ist nun die gesamte schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, die man nach S. 698 mit Bariumchlorid fällt und als Bariumsulfat wiegt. 1 mg $BaSO_4$ $= 0{,}2744$ ($\log = 0{,}43843 - 1$) mg SO_2. Zweckmäßig wird man solche Schneeuntersuchungen bald nach dem Fallen des Schnees, 48 Stunden später und womöglich eine Woche später wiederholen. Viele Kontrollbestimmungen, die an verschiedenen Orten entnommen sind, sind notwendig, da die Windrichtung das Resultat in sehr überraschender Weise beeinflussen kann. Einige Vergleichszahlen setze ich her:

Schnee (3 Tage alt)	aus dem bot. Garten in Würzburg	6,3 mg SO_2 pro kg
„ („ „ „)	aus dem Innern der Stadt	31,3 „ „ „ „
„ („ „ „)	auf dem Hofe einer Sulfit-Cellulosefabrik	72,8 „ „ „ „

Gewöhnlich rechnet man alle gefundene Schwefelsäure auf schweflige Säure, man kann aber auch in einem Teil des frischen Schmelzwassers die präformierte Schwefelsäure, in einem anderen die präformierte + der aus SO_2 entstehenden bestimmen.

Mitchell (Zentr.-Bl. 1917, I, 689) hält die Bestimmung von schwefliger Säure in den Pflanzen für das wichtigste Hilfsmittel zum Nachweis von Rauchschäden. Man schmilzt das Untersuchungsmaterial mit Natriumsuperoxyd und Soda und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Es müssen natürlich Vergleichspflanzen aus industriefreien Gegenden aus dem gleichen Boden reichlich zum Vergleich herangezogen werden.

11. Schwefelwasserstoff.

Qualitativ kann man Schwefelwasserstoff durch das Aushängen von Bleipapierstreifen nachzuweisen suchen; der Geruchssinn ist aber fast empfindlicher als das Papier. Spuren von schwarzem Bleisulfid gehen mit der Zeit in farbloses Bleisulfat über.

Um minimale Schwefelwasserstoffmengen in der Luft nachzuweisen, kann man sich auch colorimetrischer Methoden bedienen, indem man über ein mit Bleinitrat getränktes Fließpapierstreifchen von 5 cm Länge und 2 cm Breite, das man in den Anfang einer Glasröhre von 30 cm Länge und 12 mm Breite einschiebt, einen Luftstrom mit der Geschwindigkeit von 6 l in 30 Minuten leitet. Findet man beim Überleiten von 8 l nur eine blaßgelblichbraune Färbung, so enthält die Luft etwa 1—2 Milliontel Volum Schwefelwasserstoff. Solche Luft riecht schon sehr widerwärtig. Eine kräftig gelbbraune Färbung bedeutet etwa 3 Milliontel, eine dunkelbraune 5, eine schwarzbraune 8. Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn es sich um fortgesetzte Kontrolle von Fabrikbelästigungen handelt. (Lehmann, Arch. f. Hyg. 14 und 30.)

Größere H_2S-Mengen sind sehr gut jodometrisch quantitativ zu bestimmen. Man titriert mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung die Titerabnahme einer $n/_{10}$-Jodlösung nach Durchleiten der H_2S-haltigen Luft;

jedes Kubikzentimeter entspricht 1,7 mg H_2S. Über die Notwendigkeit, bei der Schwefelwasserstofftitrierung mit einem Jodüberschuß zu arbeiten vgl. Jayson und Ösper (Chem. Zentr.-Bl. **1918**, I, 1060).

12. Mercaptan.

Rubner hat einige Reaktionen auf diesen intensiv stinkenden, in den Darmgasen, beim Kochen von Gemüsen und in mancher Kanalluft in geringen Mengen auftretenden Körper angegeben. Als qualitative Proben empfiehlt er namentlich die grasgrüne Verfärbung, welche Stücke von porösem Ton zeigen, die mit Isatinschwefelsäure getränkt sind. Isatinschwefelsäure bereitet man einfach durch Lösung fein zerriebenen Isatins in konzentrierter Schwefelsäure. Rubner empfiehlt, das Gas durch Calciumchlorid zu trocknen und es dann durch Röhren zu leiten, die mit den befeuchteten Tonstücken gefüllt sind. Dieselben werden erst grün, dann blaugrau. Eine quantitative Bestimmung in der Luft wird kaum Aussicht bieten. Rubner hat gezeigt, daß man durch Bleilösungen quantitative Resultate nur erhält, wenn man die Konzentrationsverhältnisse auf das sorgfältigste berücksichtigt. Vgl. Rubner, Archiv f. Hygiene **19**, 156.

13. Schwefelkohlenstoff.

Der qualitative Nachweis ist durch den charakteristischen Geruch meist unschwer zu führen[1]). Zur quantitativen Bestimmung empfehle ich nach eigener Erfahrung (K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. **20**) die Gastinesche Methode, den Schwefelkohlenstoff in einer starken Lösung von Kali in 96%igem Alkohol zu binden. Der CS_2 geht dabei vollständig in xanthogensaures Kali über.

$$CS_2 + CH_3 \cdot CH_2OH + KOH = CS <^{OC_2H_5}_{SK}$$

Zur Bestimmung säuert man den Inhalt des Absorptionsgefäßes, das man mit Wasser und Alkohol zu gleichen Teilen auswäscht, mit etwas Essigsäure schwach an und setzt etwas Calciumcarbonat hinzu, um die Flüssigkeit neutral zu machen. Jetzt fügt man Stärkelösung und etwa so viel Wasser, als man alkoholische Kalilauge verwendete, zu und läßt eine Jodlösung von 1,667 g im Liter so lange zufließen, bis eben schwache Blaufärbung eintritt. 1 ccm Jodlösung entspricht 1 mg CS_2. Die Gleichung ist:

$$2\,CS <^{OC_2H_5}_{SH} + J_2 = \begin{array}{l} S-CS-O-C_2H_5 \\ | \\ S-CS-O-C_2H_5 \end{array} + 2HJ.$$

Xanthogensäure + Jod = Xanthogenpersulfid + Jodwasserstoff

Anders verfährt Schmitz-Dumont (Chem. Ztg. **21**, 487 und 510; 1897): Er leitet den Schwefelkohlenstoffdampf durch eine Mischung von

---

[1]) Über Nachweis kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff mit Dithiotrimercurisalzen vgl. Denigès (Zentr.-Bl. **1916**, I, 286).

50 ccm 5%iger Silbernitratlösung + 5 ccm Anilin, die man auf 60° erwärmt hält. Es finden folgende Reaktionen statt:

$$CS_2 + 2C_6H_5NH_2 = CS(C_6H_5NH)_2 + H_2S$$
$$H_2S + Ag_2O = Ag_2S + H_2O$$
$$CS(C_6H_5NH)_2 + Ag_2O = CO(C_6H_5NH)_2 + Ag_2S$$

Das Schwefelsilber wird abfiltriert, mit Soda und Salpeter geschmolzen und die Schwefelsäure als Sulfat bestimmt.

14. Kohlenoxysulfid (vgl. S. 294).

Kohlenoxysulfid COS ist in Mischung mit Luft dadurch zu bestimmen, daß man nach Hempel das Gas durch eine erwärmte Platincapillare leitet, in der eine Zerlegung in Kohlenoxyd und Schwefel stattfindet. Sollte sich die Capillare durch Schwefel verstopfen, so wird sie vorübergehend auf 120° erhitzt und der Schwefel geschmolzen. Der Schwefel soll aber nicht zu SO_2 verbrannt werden. Das gebildete Kohlenoxyd kann man durch eine salzsaure Kupferchlorürlösung in bekannter Weise wegnehmen. Das Volum des Kohlenoxyds entspricht dem Volumen des Kohlenoxysulfids. Enthält das zu untersuchende Gas noch Schwefelwasserstoff, so ist er vorher mit saurer Kupfervitriollösung zu entfernen. Einige nähere Angaben bei Hempel (Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 865).

Über die Bestimmung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, COS und CS_2 nebeneinander vgl. Stock und Seelig (Ber. **52**, 672; 1919). Das Prinzip der Methode besteht darin, daß Laugen CO_2 sofort, COS in etwa 1 Stunde, CS_2 in einigen Tagen und CO überhaupt nicht absorbieren.

15. Ammoniak; albuminoides Ammoniak.

Das Ammoniak, das in Spuren fast stets in der Atmosphäre gefunden wird, entstammt vorzugsweise der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen und der Harnstoffzersetzung.

Qualitativ ist es durch empfindliches Lackmus- oder Curcumapapier nachweisbar, das man zwischen zwei Glasplatten oder Uhrgläsern einklemmt, so daß nur die eine herausragende und mit NH_3-freiem destillierten Wasser zu befeuchtende Hälfte des Papiers der ammoniakhaltigen Luft ausgesetzt ist. Der eingeschlossene Teil des Papiers dient dann zur Vergleichung und bietet ein gutes Mittel, um selbst geringfügige Veränderungen der Farbe des freien Teiles zu erkennen. — Auch durch Hämatoxylinpapier gelingt der Nachweis sehr geringer Spuren von Ammoniak. Dieses Papier wird bereitet, indem man frisch zerkleinertes Blauholz mit Alkohol übergießt und in dieser Tinktur Papierstreifen tränkt: die gelbe Farbe der letzteren geht durch Ammoniak in rotviolett bis veilchenblau über. Noch empfindlicher ist Papier, das mit Neßlers Reagens (S. 542) getränkt ist.

Behufs quantitativer Bestimmung eines erheblichen Ammoniakgehaltes leitet man die zu untersuchende Luft durch 20 ccm einer $n/_{10}$- oder $n/_{20}$-Schwefelsäure oder Salzsäure. Als Indicator benutzt man

Lackmus, Rosolsäure, Methylrot oder Methylorange, aber nie Phenolphthalein [1]).

Bei sehr geringem Ammoniakgehalt wird man besser die Luft durch mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser leiten (wodurch alles Ammoniak zurückgehalten wird) und dann das absorbierte Ammoniak mit Hilfe des Neßlerschen Reagens colorimetrisch gerade so bestimmen, wie dies im Wasser geschieht (s. S. 543), ev. unter Anwendung eines Duboscqschen Colorimeters (S. 270) [2]). — Wanklyn, Chapman und Smith bestimmen ähnlich wie im Wasser auch in der Luft das „albuminoide Ammoniak" (vgl. S. 545), nachdem sie die Luft in langsamem Strom fein verteilt durch Wasser geleitet haben. Rubner hat diese Methode nicht benützt.

16. Anilin.

Qualitativ ist Anilin durch seinen Geruch und durch Auffangen in 10%iger Schwefelsäure und Eintauchen eines Fichtenspans in die Flüssigkeit nachzuweisen. Beim leichten Erwärmen des Spans hoch über der Flamme färbt er sich intensiv gelb. Die Reaktion ist sehr empfindlich; fällt sie zweifelhaft aus, so ist eine Kontrolluntersuchung mit Schwefelsäure und Fichtenspan allein auszuführen.

Zur quantitativen Anilinbestimmung in der Luft existierte früher keine ausgearbeitete Methode. Sie gelingt jedoch leicht nach meinen Versuchen folgendermaßen. Man absorbiert das Anilin durch Durchleiten der Luft durch 2 hintereinander geschaltete Vorlagen mit 10%iger Schwefelsäure (nicht Salzsäure); hierauf stumpft man den größten Teil der Säure ab und titriert mit Bromlauge, deren Stärke man mittels Jodkalium und Natriumthiosulfat vorher ermittelt.

Die Bromlauge stellt man aus etwa 3—4 g Brom auf 1 l Wasser dar; zu der braunen Lösung fügt man Natronlauge, bis die gelbe Farbe verschwindet.

Dabei entsteht aus $Br_2 + 2NaOH = NaOBr + NaBr + H_2O$. Sowie wieder Säure hinzukommt, wird aus $NaOBr + NaBr$ wieder alles Br in Freiheit gesetzt. Bromlauge hat vor Bromwasser den Vorzug größerer Haltbarkeit.

Die Umsetzung des Broms mit Anilin geschieht, wie längst bekannt, und wie ich zum Zwecke der Ausbildung einer Titriermethode ausdrücklich feststellte, nach folgender Gleichung:

$$3\,Br_2 + C_6H_5NH_2 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3\,HBr.$$

Es ist also 1 ccm $n/_{10}$-Bromlösung $= \frac{9,3}{6} = 1,55$ mg Anilin.

Beispiel: 10 ccm Bromlauge verbrauchten bei der Titerstellung angesäuert und mit Jodkalium versetzt 5,95 ccm $n/_{10}$-Natriumthiosulfat zur Sättigung, enthielten also 5,95 ccm $n/_{10}$-Bromlösung.

---

[1]) Vgl. S. 109.

[2]) Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour l'an 1897, p. 505.

Die beiden vereinigten Schwefelsäurevorlagen wurden auf 250 ccm aufgefüllt. 25 ccm davon banden 15,7 ccm Bromlauge, also entsprachen sämtliche 250 ccm: 157 ccm Bromlauge $= \frac{157 \cdot 5{,}95 \cdot 1{,}55}{10}$ Anilin; folglich waren 145 mg Anilin in der Luft enthalten. Die Wägung ergab, daß das Anilinkölbchen, durch das zur Abgabe des Anilins etwa 50 l trockene Luft geleitet worden waren, um 144 mg abgenommen hatte.

Die Methode ist auch für viel schwächere Anilingehalte brauchbar.

17. Salpetrige und Salpetersäure.

Die Luft enthält stets minimale Mengen nitroser Gase, deren Bestimmung aber durch die gleichzeitige Anwesenheit von SO_2 erschwert wird. Die Reduktion von Permanganat oder das Freimachen von Jod aus Jodkalium ist aus diesem Grunde unbrauchbar. Durchleiten der Luft durch Wasser[1]) und hierauf durch ein System sehr gut gekühlter Röhren (Kohlensäureschnee + Aceton eventuell flüssige Luft) liefert die salpetrige Säure zur colorimetrischen Bestimmung mit dem Griesschen Reagens, dessen Anwendung, wie ich mich überzeugte, durch kleine Mengen schwefliger Säure nicht leidet.

Rubner hat auch einzelne Bestimmungen als Stickoxyd gemacht, ich würde alle Stickstoffsauerstoffverbindungen der Luft nach Oxydation mit H_2O_2 mit Nitron (s. u.) bestimmen. Rubner schätzt die Menge in der Stadtluft auf 1,3—3,0 mg HNO_2 und HNO_3 in 1 cbm, womit die Angaben von Defren (Chem. News **74**, 240; 1896 und Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 56; 1898) sehr befriedigend stimmen.

Nitrose Gase in der Fabrikluft wären wie folgt zu bestimmen:

Salpetersäuredämpfe (erhalten durch Durchsaugen von Luft durch reine Salpetersäure) werden nach meinen Erfahrungen am besten bestimmt durch Absorption in festgestopfter Baumwolle (10 cm lang, 1 cm dick) und Titrieren der Auskochung der letzteren unter Verwendung von Kongorot als Indicator, um Kohlensäure nicht mit zu titrieren. (Lehmann und Diem, Arch. f. Hyg. **77**, 311.) Natürlich wird gleichzeitig vorhandene freie Salzsäure oder salpetrige Säure mittitriert. — Nach Zentr.-Bl. **1910**, III, 1694 werden nitrose Gase durch Holzkohle in großen Mengen quantitativ absorbiert.

Das Gemisch nitroser Gase (Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure) läßt sich gemeinsam als Salpetersäure leicht bestimmen, wenn man die Gase durch 2 Zehnkugelröhren mit Wasserstoffsuperoxyd (3%) und hierauf noch durch 4 Jodkaliumwaschflaschen saugt. Die weitaus größte Menge wird von den Hyperoxydröhren zurück-

[1]) Die Möglichkeit, sehr geringe Konzentrationen von HNO_2, HNO_3, SO_2 usf. in Wasser oder alkalischen Lösungen zurückzuhalten, besteht nur sehr unvollkommen, wie alle Forscher übereinstimmend fanden. Beim Durchleiten durch reine schwache Kalilauge zersetzt sich zudem nach Lunge etwas salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxyd. Letzteres gibt jenseits der Vorlage durch Sauerstoffaufnahme zu neuer Bildung sichtbarer Dämpfe Anlaß.

gehalten und kann nach etwa 16 Stunden Stehen mit Nitron als Nitronnitrat gefällt und gewogen werden (vgl. S. 518). — Die salpetrige Säure allein ist bei reichlicherer Anwesenheit leicht durch Schütteln eines Volums (4—8 l) abgesperrter Luft mit Jodkaliumlösung zu bestimmen. Ich fand durch Kombination der beiden genannten Methoden, daß man aus Stickoxyd, wie Lunge und Berl angeben, in der Tat stets auf ein Molekül HNO_2 ein Molekül HNO_3 in der Luft erhält. Näheres Lehmann und Hasegawa, Arch. f. Hygiene 77, 323.

Die Untersuchung der Luft auf größere Mengen von Stickoxyd, Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd ist bei der Schwefelsäurefabrikation S. 817 und 818 nachzusehen; die Bestimmung dieser Körper wird in der Regel mit Permanganat vorgenommen. Über gasanalytische Bestimmung von NO vgl. auch Baudisch und Klinger (Ber. 45, 3231; 1912), sowie Klinger (ebenda 46, 1744; 1913 und Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 7; 1914). Hiernach entsteht aus NO bei Gegenwart von festem Kali und Sauerstoff nur N_2O_3 resp. KNO_2, wobei eine Kontraktion auftritt, von der $^4/_5$ dem Volum des vorhanden gewesenen NO entsprechen.

18. Stickoxydul (vgl. S. 298 und 1027).

Stickoxydul wird nach Entfernung des Sauerstoffs durch Verbrennung nach Bunsen bestimmt. Man mischt Wasserstoff bei, es verschwindet soviel Wasserstoff als Stickoxydul vorhanden ist.

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$$

Vgl. auch Burrell und Jones, Zentr.-Bl. **1918**, I, 656 über Stickoxydulbestimmung unter Abscheidung durch Kältemischung.

Man kann auch Stickoxydul aus einem abgeschlossenen Luftvolum durch Abkühlen mit flüssiger Luft das Wasser ausscheiden. Die nicht kondensierte Luft kann mit einer guten Saugpumpe entfernt werden. Aus dem Rückstand wird bei —78°, bei der Stickoxydul gasförmig ist, das letztere abgesaugt und gemessen, das Eis bleibt zurück. (—78° ist die Temperatur eines festen Gemisches von Kohlensäure und Aceton.) (Vgl. Burrell und Jones, Zentr.-Bl. **1918**, I, 656.)

19. Phosphorwasserstoff.

Bei der außerordentlichen Giftigkeit des PH_3 werden stets nur Spuren in der Luft von Laboratorien und Fabrikräumen zu finden sein. Titriermethoden sind hier nicht anzuwenden. Am zweckmäßigsten leitet man nach den Untersuchungen, die Yokote in meinem Institut angestellt hat, möglichst große Luftmengen entweder durch Salpetersäure oder durch Bromwasser und bestimmt in diesen Flüssigkeiten die Phosphorsäure in üblicher Weise. Natürlich wird man, ehe man mit Molybdänlösung fällt, das Brom verjagen. 1 mg $P_2O_5 = 0{,}48$ mg PH_3 (Arch. f. Hyg. 49).

20. Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoff wird sich in der Luft durch seinen Knoblauchgeruch leicht verraten, selbst wenn quantitativ kaum bestimmbare Mengen vorhanden sind; ebenso verrät er sich beim Durchleiten durch eine Silberlösung, falls ein Schwefelwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgehalt der Luft ausgeschlossen ist, durch eine Schwärzung. Hébert und Heim empfehlen, zur sicheren Identifizierung die Luft durch Leiten durch Kupferchlorürlösung von SH_2, SbH_3 und PH_3 zu befreien und den AsH_3 durch Gelbfärbung von Sublimatpapier zu erkennen (Bull. de la Soc. chim. de France (4) **1**, 573—75). Sie bringen die Kupferchlorürlösung in eine Gautiersche Waschflasche, Abbildung des „Hydrarsinoskops“ siehe Zeitschr. f. Gewerbehyg. **15**, 255; 1908.

Zur quantitativen Bestimmung wird folgendes Verfahren empfohlen. Saugt man Luft durch eine Silbernitratlösung — man wird natürlich mehrere Vorlagen hintereinander einschalten —, so geht folgende Umsetzung vor sich:

$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag.$$

Man fällt Silber und überschüssiges Silbernitrat mit Salzsäure und bestimmt im Filtrat das Arsen als $Mg_2As_2O_7$, doch ist die Methode nicht genau, da oft der Silberniederschlag arsenhaltig ist.

Größere Mengen sind volumetrisch durch Absorption durch neutrales oder ammoniakalisches Silbernitrat (10%) oder neutrales jodsaures Kali oder Chlorkalklösung recht bequem zu bestimmen, wie ich mich selbst überzeugte. Mit Silbernitrat muß man nur etwas gründlich schütteln, dann ist in 10 Minuten die Analyse beendet (vgl. Reckleben und Lockemann, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 275; 1906).

Kleine Mengen von AsH_3 absorbiert man nach Reckleben und Lockemann (sehr genau, wie ich mich selbst mit Dr. Dubitzky überzeugte) am besten durch Jodjodkaliumlösung bei sehr schwach alkalischer Reaktion unter Nachschaltung einer Thiosulfatvorlage. Am günstigsten verläuft die Reaktion nach Zusatz von Calciumcarbonat und Ansäuern mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur Bildung von Bicarbonat. Nach dem Durchleiten bestimmt man das nicht umgesetzte Jod nach Ausschütteln desselben mit Chloroform, das mit dem Luftstrom weggegangene Jod findet man durch die Titerabnahme des Thiosulfats. Vgl. Dubitzky, Arch. Hyg. **73**, 1.

21. Chlor und Brom.

Für die Erkennung dieser Körper dürfte die Nase und die Blaufärbung von Jodkaliumstärke meist ausreichen. Im Orthotolidin (Para-2-Diamidometa-2-dimethyldiphenyl), nicht zu verwechseln mit Orthotoluidin, besitzen wir ein Reagens, das zu 1% in 10%iger Salzsäure gelöst, binnen 5 Minuten eine gelbe bis grüne Färbung annimmt, die colorimetrisch bestimmten Chlormengen entspricht. Das Reagens ist bisher namentlich für den Nachweis von Chlorspuren in mit Chlorkalk desinfizierten Wasserleitungen verwendet (Zentr.-Bl. **1914**, I, 72 und **1918**, I, 1064).

Zur quantitativen Bestimmung leitet man möglichst große Mengen Luft durch 15—20 ccm einer frisch bereiteten, farblosen 10%igen Jodkaliumlösung und schaltet dahinter eine Vorlage mit $n/_{10}$-Natriumthiosulfat. Am Ende des Versuches ist die Jodkaliumlösung durch ausgeschiedenes Jod braun geworden, da ein Molekül Chlor oder Brom ein Molekül Jod in Freiheit setzt.

Man gießt den braunen Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, spült mit Wasser nach und titriert den Jodgehalt durch Zusatz von $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung. 1 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat entspricht 7,992 mg Brom oder 3,546 mg Chlor.

Nun hat man noch die Menge Joddampf zu bestimmen, die aus der Jodkaliumvorlage in die Natriumthiosulfatvorlage hinübergetrieben wurde, indem man die Thiosulfatvorlage mit $^1/_{100}$ Jodlösung zurücktitriert. Die etwa gefundene Titerdifferenz subtrahiert man von der Abnahme der ersten Vorlage.

Zum Nachweis von Bromdämpfen dient nach Guareschi (Zentr.-Bl. 1914, I, 815, 1373) ein Überleiten der Luft über Papier, das mit Fuchsinschwefligesäure (Blaufärbung!) oder mit durch SO_2 entfärbtem Hoffmannsviolett getränkt ist. Besonders wertvoll ist, daß organische bromhaltige Dämpfe durch Durchleiten durch 10 ccm gesättigter Chromsäurelösung, die eventuell im Wasserbad erwärmt wird, so gespalten wird, daß sie das Reagenspapier verfärben. Zwischen die Chromsäure und das Reagenspapier ist ein leeres U-Rohr einzuschalten. Man kann auch Brom bei Gegenwart von viel Chlor und Jod nachweisen.

22. Jod.

Man verfährt genau wie beim Chlor und Brom, nur wird der Joddampf direkt von Jodkalium gebunden, ohne daß in demselben erst eine Umsetzung stattfindet. 1 cm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat = 12,692 (log = 1,10353) mg Jod.

23. Chlorwasserstoff.

Man absorbiert den Chlorwasserstoff aus der Luft in 5- oder 10%-iger Natronlauge, die frei von Natriumchlorid ist, oder deren Natriumchloridgehalt man vorher bestimmt hat. Man verwendet möglichst große Luftmengen, 20—50 l zu dem Versuch, und titriert das Chlor nach der Volhardschen Methode mit Rhodanammonium und Eisenalaun, nachdem man die Natronlauge mit chlorfreier Salpetersäure gesättigt hat. Näheres S. 169. Es ist auch möglich, die Natronlauge mit Salpetersäure unter Tüpfeln mit Lackmuspapier zu neutralisieren und dann nach Mohr zu titrieren, doch ziehe ich die Volhardsche Methode vor. So große Mengen Salzsäure, daß durch Acidimetrie der Gehalt genau bestimmt werden könnte, finden sich selten in der Luft. Mischungen von Chlor und Salzsäure untersucht man so, daß man in einem Teil des Gases mit Jodkalium das Chlor freimacht und titriert, den anderen Teil leitet man durch Natronlauge und erhält so eine Mischung von Natriumchlorid und unterchlorigsaurem Natrium, NaClO. Durch

Übersättigen mit schwefliger Säure und Oxydation der überschüssigen schwefligen Säure mit Salpetersäure erhält man Natriumchloridlösung, aus der man das gesamte Chlor berechnet. Die Differenz der beiden Bestimmungen ist in Salzsäure umzurechnen (vgl. Eisenlohr und Fermi, A. H. 13).

24. Phosphortrichlorid.

Phosphortrichlorid zerfällt mit Wasser quantitativ in phosphorige Säure und Salzsäure. Man bestimmt in der Luft die letztere durch Durchsaugen durch Natronlauge und verfährt wie bei Salzsäure. Vgl. die Arbeit meines Schülers Butjagin (Arch. f. Hyg. 49).

25. Fluorwasserstoff.

Nach Zellner (Chem. Ztg. 19, 1143; 1895) lassen sich etwas größere Fluorwasserstoffmengen in Kalilauge auffangen und nach Aufkochen mit Phenolphthalein als Indicator titrieren. Etwa entstandene Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich bei der Titrierung wie Flußsäure. Ohne Aufkochen bekommt man zu niedere Flußsäurezahlen.

Zu den schwierigsten Aufgaben gehört es, die Flußsäurespuren, welche sich in der Nähe chemischer Fabriken bemerkbar machen (Aluminiumfabriken, die mit Fluoraluminium arbeiten), quantitativ zu ermitteln. H. Wislicenus, der sich in neuerer Zeit besonders viel mit Fluorbestimmungen in Pflanzen beschäftigt hat, welche den Abgasen der Industrie ausgesetzt waren, hat auf die außerordentliche Schwierigkeit dieser Arbeiten hingewiesen, ohne bisher seine Methode zu publizieren, was er schon vor längerer Zeit in Aussicht stellte. Einige Andeutungen siehe Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 705; 1901. Etwas größere Mengen werden nach Penfield bestimmt, vgl. Treadwell, Quant. Analyse 1921, 503; vgl. Bd. II, Aluminiumsalze.

26. Chlorkohlenoxyd, Phosgen $COCl_2$ (vgl. S. 295 und 1023).

Das Phosgen wird durch Durchleiten durch eine Lösung von Jodnatrium in Aceton und Titrieren des freigemachten Jods bestimmt.

$$COCl_2 + 2\,JNa = CO + 2\,NaCl + J_2.$$

27. Kohlenoxyd (vgl. S. 292).

Das Kohlenoxyd kommt in der Luft geschlossener Räume vor, entweder als Produkt unvollkommener Verbrennung von Heizmaterial bei schlechter Konstruktion oder nachlässiger Bedienung von Heizvorrichtungen oder bei Ausströmungen von Leuchtgas, das gewöhnlich 5—10% Kohlenoxyd enthält. Wassergas und verwandte Produkte enthalten über 30% Kohlenoxyd.

Qualitativer Nachweis. Kleine Mengen des Gases können, vorausgesetzt, daß weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak gegenwärtig ist, durch Palladiumchlorür ($PdCl_2$) erkannt werden (Fodor).

Man tränkt schmale Streifen von Filtrierpapier mit einer Lösung des Chlorürs (0,2 mg: 1 ccm Wasser) und trocknet dieselben. Einen solchen Streifen hängt man befeuchtet in eine Flasche, welche etwas Wasser enthält und in welche man 10 l der zu untersuchenden Luft eingeblasen hatte. Die Flasche wird verkorkt und stehen gelassen. 0,5‰ Kohlenoxyd in der Luft bewirken schon nach wenigen Minuten die Bildung eines schwarzen glänzenden Häutchens an der Oberfläche des Papiers; bei 0,1‰ entsteht dasselbe nach 2—4 Stunden, bei noch geringeren Quantitäten läßt die Reaktion bedeutend länger auf sich warten. Fehlerfrei ist die Methode nicht, da auch Acetylen und andere Kohlenwasserstoffe ähnlich reagieren können.

Sicherer ist es, wenn man das Kohlenoxyd an Blut[1]) bindet und es dann im Blute entweder auf spektroskopischem oder chemischem Wege nachweist. Das Kohlenoxyd wird leicht vom Blute absorbiert, auch wenn es nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Es verdrängt den im Oxyhämoglobin des Blutes enthaltenen Sauerstoff, setzt sich an seine Stelle und bildet Kohlenoxydhämoglobin.

Spektroskopischer Nachweis. Auf Grund der von Hoppe-Seyler (Zentralbl. f. d. med. Wissenschaft **1865**, Nr. 4) entdeckten Verschiedenheiten im spektroskopischen Verhalten des Oxyhämoglobins und des Kohlenoxydhämoglobins schlug Vogel (Ber. **10**, 794; 1877 und **11**, 235; 1878) eine Methode zum Nachweis des Kohlenoxyds vor, welche am besten folgendermaßen ausgeführt wird: 10 ccm frisches, defibriniertes Blut werden mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in eine Flasche von 6—10 l Inhalt gegossen, welche man mittels eines Blasebalges, wie bei der Kohlensäurebestimmung, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt hat. Man verschließt dann die Flasche mit einer Kautschukkappe und schüttelt vorsichtig während einer halben Stunde von Zeit zu Zeit um, damit möglichst viel Kohlenoxyd vom Blute absorbiert werde. Das Blut bekommt hierbei eine himbeerfarbene Nuance, die sehr charakteristisch und leicht zu erkennen ist, wenn man sie mit der Farbe einer Kontrollprobe des ursprünglichen Blutes vergleicht.

Zur spektroskopischen Untersuchung verdünnt man 10 Tropfen sowohl von normalem als auch von dem mit Kohlenoxydluft geschüttelten Blut auf etwa 20 ccm und bringt es vor den Spalt eines Spektralapparates (Taschenspektroskope sind für diesen Zweck sehr brauchbar). Das Kohlenoxydhämoglobin zeigt nun ein spektroskopisches Verhalten, das von demjenigen des Oxyhämoglobins verschieden ist; Oxyhämoglobin, also normales Blut, zeigt in Gelb und Grün, somit zwischen den Fraunhoferschen Linien D und E, zwei Absorptionsstreifen mit scharfen Rändern. Bei Kohlenoxydhämoglobin treten ebenfalls zwei scharfe Streifen auf, sie liegen jedoch etwas näher beisammen.

---

[1]) Es gelingt zwar einigermaßen, durch Schütteln mit Blut einem Luftvolum einen kleinen Kohlenoxydvorrat zu entziehen; ganz unmöglich ist es aber, das Kohlenoxyd aus einem Luftstrom zu absorbieren, den man durch Blut leitet; quantitative, auf diesen Gedanken gegründete Arbeiten haben absolut falsche Resultate gegeben.

Sehr deutlich wird nun aber der Unterschied zwischen Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin, wenn man beide Blutproben mit Reduktionsmitteln — mit Schwefelammonium oder Stokesscher Flüssigkeit (weinsaures Eisenoxydulammoniak) behandelt[1]). Man braucht hierzu nur ein paar Tropfen des Reduktionsmittels. Oxyhämoglobin wird dadurch sofort zu Hämoglobin reduziert, nicht aber das beständigere Kohlenoxydhämoglobin. Es zeigt nun das Hämoglobin nur mehr ein breites, stark verwaschenes Absorptionsband, das nicht nur das Intervall zwischen den beiden Streifen des unveränderten O-Hämoglobins einnimmt, sondern sich nach und nach rechts und links hin ausdehnt, immerhin aber die Fraunhoferschen Linien D und E freiläßt; das CO-Hämoglobin dagegen zeigt auch nach dem Zusatze des Reduktionsmittels die beiden getrennten Streifen in beinahe unveränderter Gestalt. Nach Vogel läßt sich auf diese Weise noch ein Kohlenoxydgehalt der Luft von 2,5‰ nachweisen. Diese einfache Methode ist sehr brauchbar, um Kohlenoxyd im Blute eines Menschen oder Tieres nachzuweisen, die an Kohlendunst- oder Leuchtgasvergiftung gestorben sind, oder nur lange in CO-haltigen Räumen geweilt haben. Auch der Kohlenoxydnachweis im Zigarrenrauch gelingt leicht, wenn man durch eine Flasche von 200 ccm eine Zeitlang Rauch bläst.

Da das Blut niemals ganz mit Kohlenoxyd gesättigt ist und stets noch Sauerstoffhämoglobin daneben vorhanden ist, so entsteht meist, während die Kohlenoxydhämoglobinstreifen bestehen bleiben, eine mehr oder weniger starke Trübung des Bildes dadurch, daß sich der Streifen des reduzierten Hämoglobins mehr oder weniger stark darüber legt. Aus dem Verhältnis der Intensität der Streifen des Kohlenoxydhämoglobins und des reduzierten Hämoglobins läßt sich bei etwas Übung ein Urteil über die Sättigung des Blutes mit Kohlenoxyd abgeben (Uffelmann, Arch. f. Hyg. 2, 207; 1884). Weiter hat Uffelmann gezeigt, daß die Untersuchung an Schärfe dadurch gewinnt, daß man dem mit Ammoniumsulfid versetzten Blute noch etwas 10%ige Natronlauge zufügt. Auch jetzt bleibt CO-Hämoglobin und sein Spektrum bestehen, während das reduzierte Hämoglobin durch die Natronlauge in Hämochromogen verwandelt wird. Dieses zeigt einen scharfen dunklen Absorptionsstrich zwischen D und E (näher an D) und ein verwaschenes Band auf E. Ist das Blut nur teilweise mit CO gesättigt, so entsteht Hämochromogen neben CO-Hämoglobin. Uffelmann hat durch sorgfältige Spektralbeobachtung bis 0,33‰ CO nachweisen können[2]).

Dem spektroskopischen Nachweis macht heute starke Konkurrenz die von Kunkel und Welzel angegebene Methode, welche mit bloßem

---

[1]) Zur Darstellung der Stokesschen Flüssigkeit löst man etwas Ferrosulfat (Eisenvitriol) in Wasser, setzt feste Weinsäure bis zum Entstehen eines starken Niederschlages hinzu und löst dann denselben durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, die wohlverschlossen aufzubewahren ist.

[2]) Ogier und E. Kohn-Abrest entfernen aus der Luftmischung (4 l) erst durch Schütteln mit 200 ccm Hydrosulfitlösung den Sauerstoff und lassen dann das Gas sehr langsam (100 ccm in 13 Min.) mittels Quecksilber aus der Flasche austreiben und durch 1%ige Blutlösung treten. (Chem. Zentralbl. 1908, II, 543.)

Auge die Farbenänderung von kohlenoxydhaltigem und kohlenoxydfreiem Blute unter Verwendung gewisser eiweißfällender Reagenzien vergleicht.

Man absorbiert in einem Luftvolumen von ca. 10 l durch 20 ccm einer 20%igen Blutlösung das Kohlenoxyd wie oben und versetzt nun dieses Blut sowohl wie eine Kontrollösung mit verschiedenen Eiweißfällungsmitteln. Es entstehen hierbei verschieden gefärbte Niederschläge; bei beiden Lösungen sind diese rötlich, doch im Kohlenoxydblute mehr gegen das Weißlichbläuliche, in der Kontrollprobe gegen das Gelbe oder Braune hin (bei geringem CO-Gehalte).

Als beste Reaktionen empfiehlt Welzel die beiden folgenden:

a) Zu 5 ccm der Blutlösung setzt man 15 ccm 1%ige Tanninlösung und schüttelt um. Der hierbei entstehende Niederschlag setzt sich langsam ab; nach 1—2 Stunden ist die schon anfangs auftretende Farbendifferenz deutlich, noch ausgesprochener nach 24—48 Stunden. Nach dieser Zeit ist in kohlenoxydhaltigem Blute ein bräunlichroter, in gewöhnlichem Blute ein graubrauner Niederschlag zu sehen. Der Farbenunterschied hält sich im gut verschlossenen Glase bis 9 Monate lang und kann sehr gut vor Gericht vorgezeigt werden.

b) Zu 10 ccm der Blutlösung fügt man 5 ccm 20%iger Ferrocyankaliumlösung und 1 ccm Essigsäure (1 Vol. Eisessig + 2 Vol. Wasser). Sehr bald wird der Niederschlag im kohlenoxydhaltigen Blute rotbraun, im gewöhnlichen Blute graubraun. Der Farbenunterschied vermindert sich schon nach $^1/_2$ Stunde, nach 2—6 Tagen verschwindet er. — Welzel hat nach beiden Verfahren noch 0,023‰ Kohlenoxyd in der Luft nachgewiesen.

Es soll noch erwähnt werden, daß man für alle diese Proben, anstatt die Blutlösung mit der verdächtigen Luft in einer Flasche zu schütteln, geeignete Tiere (Mäuse, Kanarienvögel) in den Raum, dessen Luft zu untersuchen ist, bringen und sodann im Blute dieser Tiere das Kohlenoxyd nachweisen kann.

Eine größere Empfindlichkeit als dieses Verfahren besitzt kein anderes, auch die umständliche Methode von Fodor leistet nicht mehr. Doch mag dieselbe nebenbei ausgeführt werden, da sie auf ein anderes Prinzip (Palladiumchlorürverfärbung) gegründet ist. Fodors Methode ist folgende. Man bringt (Deutsch. Viertelj. f. öff. Gesundheitspflege 12, 377; 1880) die durch Schütteln mit der verdächtigen Luft CO-haltig gemachte Blutlösung in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, der in ein kochendes Wasserbad zu stehen kommt. Auf der einen Seite ist der Kolben mit einem Palladiumchlorür enthaltenden Absorptionsapparate durch eine Glasröhre verbunden, die in die Blutlösung eintaucht; auf der andern Seite reihen sich an den Kolben mehrere Absorptionsapparate an, von denen der erste mit Schwefelsäure, der zweite mit Bleiacetat, der dritte und vierte mit Palladiumchlorür beschickt sind. Durch die ganze Vorrichtung wird mit Hilfe eines Aspirators ein sehr langsamer Luftstrom hindurchgezogen. In der Vorlage soll etwa in der Luft enthaltenes Kohlenoxyd oder andere Palladium-

chlorür reduzierende Stoffe zurückgehalten werden; aus dem kochenden Blute nimmt der Luftstrom verschiedene Gase auf, unter anderem Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welche, da sie die Reaktion stören würden, von der Schwefelsäure bzw. dem Bleiacetat zurückgehalten werden; dem Palladiumchlorür gibt die Luft das mitgerissene Kohlenoxyd ab, welches ungehindert die beiden ersten Absorptionsapparate passiert hat. Das Erwärmen des Blutes und das Durchleiten von Luft muß mindestens eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden.

Kohlenoxyd scheidet aus Palladiumchlorürlösung schwarzes metallisches Palladium, oft als Häutchen ab:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2\,HCl + CO_2.$$

Nach Fodor kann man durch dieses Verfahren noch 0,2‰ Kohlenoxyd in der Luft erkennen. Nach Klepzoff (Arb. d. Hyg. Laboratoriums d. Univ. in Moskau (russ.) I, 1886, S. 1ff.), der gefunden hat, daß bei der von Fodor vorgeschlagenen Anordnung des Versuches ein wesentlicher Teil des aus dem Blute ausgetriebenen Kohlenoxydes mit den Luftblasen durch die Palladiumchlorürlösung hindurchtritt und auf diese Weise verloren geht, kann die Probe noch weit empfindlicher gemacht werden, wenn man die Absorptionsapparate mit dem Palladiumchlorür durch eine hermetisch verschlossene Reihe von Trichtern ersetzt, in denen sich mit Palladiumchlorürlösung getränkte Filter befinden.

Quantitative Bestimmungen des Kohlenoxyds in der Luft sind bisher nur selten ausgeführt worden. Pontag (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 673; 1903) hat unter Anlehnung an ältere Vorschläge von Fodor eine Methode angegeben, um im Tabakrauch quantitativ die relativ großen Kohlenoxydmengen zu bestimmen. Sie besteht in folgendem: Die zu untersuchende Luft wird in einem Kolben gesammelt, auf den Kolben ein doppelt durchbohrter Pfropf aufgesetzt und nun durch den Kolben ein Luftstrom gesaugt, der eine 2‰ige Palladiumchlorürlösung[1]) passiert hat. Die aus dem Kolben angesaugte Luft geht erst durch ein Kölbchen mit rauchender Schwefelsäure, welche Kohlenwasserstoffe absorbieren soll, dann durch ein Kölbchen mit Kalilauge, um die Dämpfe der Schwefelsäure aufzufangen, und hierauf durch 4 hintereinander geschaltete Kölbchen mit 2‰igem Palladiumchlorür. Man saugt mindestens das Fünffache der Luftmenge des Kolbens durch. Das erste Kölbchen wird durch ausgeschiedenes Palladium am stärksten, das zweite schwach, das dritte spurenweise, das vierte gar nicht getrübt. Ich habe mit Tani gefunden, daß man 8 Palladiumchlorürgläschen hintereinander schalten muß, um aus 300 ccm in vierstündigem Durchleiten quantitativ das CO zu entfernen (Arch. f. Hyg. 68, 357). Das metallische Palladium wird auf einem Filter ge-

[1]) Die Palladiumchlorürlösung soll nach Brunck (Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2479; 1912) verbessert werden durch den Zusatz von Natriumacetat. Ohne diesen Zusatz löst die freiwerdende Salzsäure bei Gegenwart von Sauerstoff das fein abgeschiedene Metall. Statt Palladiumchlorür nimmt Brunck neutrale Natriumpalladiumchlorürlösung. Nur Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe stören die Reaktion, da sie selbst metallisches Palladium abscheidet. Vor der Jodpentoxydmethode hat die Palladiummethode den Vorzug größerer Einfachheit.

sammelt, mit Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. 1 mg Palladium = 0,262 mg Kohlenoxyd. 1 ccm Kohlenoxyd wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,251 mg.

Welischkowsky (Arch. f. Hygiene I, S. 227) hat mit der von Fodor vorgeschlagenen jodometrischen Palladiumbestimmung gute Erfolge gehabt. Er filtrierte das Palladiumchlorür von dem ausgeschiedenen Palladium ab und setzte zu der erhitzten Palladiumchlorürlösung so lange Jodkaliumlösung (3,118 g KJ pro 1 l, so daß 1 ccm = 1 mg Palladium), bis nach Abwarten, Aufkochen und erneutem tropfenweisen Palladiumchlorürzusatz kein Niederschlag von PdJ_2 mehr entsteht. Hierbei verläuft die Reaktion:

$$PdCl_2 + 2KJ = PdJ_2 + 2KCl.$$

Mit Geduld und Sorgfalt ausgeführt, ist die Methode nach Welischkowsky recht gut.

Eine neue, seitdem viel studierte Methode zur Bestimmung von kleinen Kohlenoxydmengen haben Nicloux und Gautier unabhängig voneinander publiziert. Beide Methoden sind auf die Bestimmung des Kohlenoxyds durch Jodsäure nach folgender Reaktion gegründet:

$$J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2.$$

Während Gautier die gebildete CO_2 bestimmt[1]), empfiehlt Nicloux das Jod zu ermitteln. Man trocknet zunächst das zu untersuchende Gas durch Überleiten über Schwefelsäurebimsstein oder Chlorcalcium, nachdem man es durch kleine Kalistückchen von Kohlensäure befreit hatte. Das Jodsäureanhydrid bringt man zu 1—2 g in ein U-förmig gebogenes Glasröhrchen zwischen 2 Glaswollpfröpfchen und erhitzt es im Luftbad durch ein kleines Flämmchen auf 70—100°. Den Joddampf habe ich nach Thots Vorgang (Chem. Ztg. **31**, 98; 1907) in Chloroform, das von Wasser bedeckt ist, aufgefangen und nachher direkt mit $^1/_{10}$ Thiosulfat titriert. Natürlich hat man am Schluß des Versuchs Sorge zu tragen, daß alles Jod in Dampfform das U-Rohr verläßt und im Chloroform gebunden wird. 127 mg Jod entsprechen 70 mg CO, also ist 1 ccm $^1/_{100}$ Thiosulfat = 0,56 ccm Kohlenoxyd. Spuren kann man auch colorimetrisch nach dem Grade der Rosafarbe bestimmen. — Leider wirkten auch Äthylen und Acetylen etwas auf J_2O_5. — Ich habe mich überzeugt, daß eine einzige J_2O_5-Röhre genügt, um quantitativ alles Kohlenoxyd aus einer 1%igen Mischung umzuwandeln; ein zweites J_2O_5-Rohr bleibt farblos. Weitere Einzelheiten bei Franz Müller in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. III, 640.

Ein Hauptnachteil bei Untersuchung CO-armer Gase, den Spitta hervorhebt, ist die außerordentlich geringe Luftmenge, die man zu den Versuchen verwenden kann. Mehr wie 600 bis höchstens 1500 ccm

---

[1]) Auch Sinnatt und Cramer (Zentr.-Bl. **1914**, I, 1848) empfehlen die Bestimmung als Kohlensäure, es müssen aber SO_2, H_2S und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe vorher entfernt werden. Gesättigte Kohlenwasserstoffe stören nicht. Bei Anwesenheit von Wasserstoff darf man nicht das Jod bestimmen, da dieser auch Jod frei macht, sondern man muß sich auf die Bestimmung der Kohlensäure beschränken (Froböse, Zentr.-Bl. **1915**, I, 335).

dürfen pro Stunde nicht den Apparat passieren. Die Versuche, das Kohlenoxyd durch Palladiumasbest nach Cl. Winkler zu verbrennen, ergeben kein gutes Resultat. Entweder muß man äußerst langsam arbeiten, oder man bekommt unvollständige Resultate. Es ist also auch diese Methode nur bei größerem Gehalt und kleineren Luftmengen wirklich durchführbar.

Spitta hat deswegen (l. c.) ein neues Prinzip in die Methode eingeführt, bei der er das Kohlenoxyd in einem größeren, in eine Flasche eingeschlossenen Luftvolum durch eingeführte Elektroden aus mit Palladium überzogenem Silberblech zu Kohlensäure oxydiert.

Auf die nähere Einrichtung des Apparates, der dem Erfinder genaue Kohlenoxydbestimmungen bis auf 0,1 ‰ gestattet hat, kann hier nicht eingegangen werden, da eine Menge Einzelheiten zu berücksichtigen sind, die nur im Original mit der nötigen Ausführlichkeit mitgeteilt werden können. Die Flasche darf keine Spuren von anderem organischen Material, Kautschuk usw., enthalten. Es ist eine Temperatur des Palladiums von 150—160° einzuhalten. Bei höheren Temperaturen, 180 bis 200°, oxydieren sich nämlich auch andere Substanzen wie Äthan, Äther, Benzin, Benzol und über 250° auch Acetylen; Äthylen nicht unter 300°. Um gute Resultate zu erzielen, muß man dem Flascheninhalt zirka 20 ccm reinen Wasserstoff zusetzen. Die Verbrennung des Kohlenoxyds dauert etwa 1½ Stunden. Die gebildete Kohlensäure wird nachher nach Pettenkofer (S. 639) bestimmt. In einer genau ebensolchen Flasche, die mit der gleichen Luft gefüllt ist, wird ohne Verbrennung eine Kontrollkohlensäurebestimmung ausgeführt und durch Differenz die Kohlensäure ermittelt, die aus dem Kohlenoxyd entstanden ist. Man sieht, auch diese Methode erheischt Apparate und Übung. Spitta hat nach der Methode in einem geschlossenen Raum, in dem ein Auerbrenner 2½ Stunden brannte, 0,068 ‰ Kohlenoxyd gefunden, entsprechend 142 ccm Kohlenoxyd. Eine Petroleumlampe lieferte kaum nachweisbare Spuren von Kohlenoxyd. 2 Zigarren gaben in dem gleichen Versuchskasten einen Gehalt von 0,132 ‰ Kohlenoxyd, was für eine Zigarre 421 ccm bedeutete.

Clowes (Chem. News **74**, 188; 1896 und Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 336; 1897) empfiehlt zur Bestimmung von brennbaren Gasen, insbesondere Acetylen und Kohlenoxyd, die Veränderung einer Wasserstoffflamme in solcher Luft. Läßt man eine 10 mm hohe Wasserstoffflamme in unreiner Luft brennen, so zeigt sie:

bei	0,25 %	Acetylen	eine	fahl	bläuliche	„Haube"	von	17 mm
„	0,50 %	„	„	„	„	„	„	19 mm
„	1,00 %	„	„	„	„	„	„	28 mm
„	2,00 %	„	„	„	„	„	„	48 mm.

Ein Kohlenoxydgehalt von 0,25 % erzeugt an einer 10 mm hohen Flamme eine 13 mm hohe Haube.

Gréhant (Compt. rend. **123**, 1013; 1896) schlägt vor, den CO-Gehalt der Luft im Grisoumeter (S. 323) zu bestimmen.

28. Cyan (Dicyan) und Cyanwasserstoff.

Natronlauge nimmt aus der Luft sowohl Cyanwasserstoff als auch Cyan auf. Doch bildet sich nur aus Cyanwasserstoff glatt Cyankalium. Bei Dicyan treten die Reaktionen auf:

$$2CN + 2KOH = KCN + KCNO + H_2O$$
$$HCN + KOH = KCN + H_2O.$$

Titrierbare Mengen von Blausäure werden sich äußerst selten in der Luft finden; sie werden nach meinen Versuchen quantitativ von Natronlauge absorbiert. Die Bestimmung der absorbierten Mengen ist leicht sowohl mit Silbernitrat als mit Jod auszuführen. Für die erstere säuert man unter Zusatz von einer Spur Luteol schwach mit Schwefelsäure an, fügt dann eine Messerspitze Kreide, einige Tropfen Kaliummonochromat und dann Silberlösung hinzu, bis eine bräunliche Verfärbung eintritt. 1 ccm $n/_{10}$-Silbernitrat = 2,705 mg HCN.

Die jodometrische Bestimmung verläuft einfach nach der Gleichung:

$$KCN + J_2 = CNJ + KJ.$$

Zur Titrierung ist die Herstellung einer neutralen Reaktion notwendig, die sich durch schwache Ansäuerung mit Schwefelsäure und Zusatz von Kreide ebenfalls bequem herstellen läßt. Man setzt Jod zu, bis ein zugefügter Tropfen Stärke einen Jodüberschuß erzeugt. 1 ccm $n/_{100}$-Jodlösung = 1,351 mg HCN.

Hat man, wie dies in der Regel der Fall ist, Cyangas ohne Cyanwasserstoffsäure zu untersuchen, so verfährt man ganz, wie eben geschildert. Es entspricht dann 1 ccm $n/_{10}$-Silberlösung 5,2 mg Cyangas. (Näheres J. L. Burckhardt [A. H. 79. 1]).

29. Kohlenwasserstoffe: Methan, Äthylen, Acetylen, Benzin, Benzol.

Über die Bestimmung größerer Mengen dieser Körper vgl. S. 287 und Abschnitt „Gasfabrikation" (III. Band).

Geringe Mengen kohlenstoffreicher Verbindungen wie die oben genannten hat man häufig dadurch in der Luft zu bestimmen versucht, daß man möglichst große Volumina (5—10 l) erst durch starke Kalilauge von Kohlensäure befreite, dann durch Barytwasser leitete, um die Abwesenheit von Kohlensäure zu zeigen und nun durch ein Verbrennungsrohr saugte, das mit glühendem Kupferoxyd gefüllt ist. Alle kohlenstoffhaltigen Gase verbrennen dabei zu Kohlensäure, die man in Barytwasser auffängt und titrimetrisch bestimmt. Natürlich wird es oft Schwierigkeiten machen, die erhaltene Kohlensäure auf eine bestimmte Verbindung umzurechnen, weil wir die verunreinigenden Gase nicht kennen. — Einübung auf die Methodik mit Luft von bekanntem Kohlenwasserstoffgehalt ist empfehlenswert. Auch das von Spitta (S. 668) für Kohlenoxyd angegebene Verfahren (Oxydation durch erhitztes Palladium) läßt sich für Kohlenwasserstoffe anwenden, nur muß man die Erhitzungstemperatur höher wählen als für Kohlenoxyd. — Die Untersuchung ven Schlagwettergemischen ist in neuerer Zeit von Haber

(Chem. Ztg. 37, 1329; 1913) auf akustischem (vgl. S. 344), von Beckmann und Steglich auf chemischem Wege (Chem. Ztg. 39, 3, 1915), ferner auf optischem Wege (vgl. S. 339) neu bearbeitet, worauf hier nur hingewiesen sein kann.

Zur Trennung von Äthylen und Acetylen empfehlen Lebeau und Damiens (Zentr.-Bl. 1913, Ia, 1229) folgende Arbeitsweise: Zur Absorption des Acetylens eignet sich eine Lösung von 25 g HgJ_2 und 30 g KJ in 100 ccm Wasser, zur Absorption von Äthylen eine Lösung von 1 g Vanadinsäure oder 6 g Uranylsulfat in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die erste Lösung absorbiert das 20fache Volum Acetylen, die zweite das 150fache Äthylen.

Benzol und Äthylen werden von rauchender Schwefelsäure absorbiert. (Näheres über diese Verhältnisse s. S. 288 und im 3. Bande unter „Gasfabrikation".) Trennung verschiedener Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Abkühlung und Destillation siehe bei Lebeau, Zentr.-Bl. 1913, I, 841.

Von speziellen Methoden für die einzelnen Kohlenwasserstoffe sind wenige bekannt, wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt.

Eine qualitative Acetylenreaktion hat L. Ilosvay (Ber. 32, 2697; 1899) angegeben. Man löst in wenig Wasser 1 g krystallisierten Kupfervitriol, fügt 4 ccm 20%ige Ammoniaklösung und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und füllt auf 50 ccm auf. Die jetzt das Kupfer als Cupro-Verbindung enthaltende Lösung hält sich einige Tage. Man verwendet sie, indem man über einen damit getränkten Baumwoll- oder Glaswollpfropf das Gas leitet oder auch das Gas mit einigen Kubikzentimetern Reagens schüttelt. Rosafärbung bis roter Niederschlag bedeutet Acetylengehalt. Willstätter hat diese Reaktion zu einer quantitativen gestaltet (vgl. Bd. II, Abschnitt „Calciumcarbid und Acetylen").

Eine quantitative Acetylenbestimmung ist bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff und nach Wegnahme der Kohlensäure durch Natronlauge nicht allzu schwierig. Beim Durchleiten durch ammoniakalische Silberlösung fällt Acetylensilber ($C_2H_2Ag_2O$), das man abfiltriert und als Chlorsilber wiegt, oder man absorbiert das Acetylen in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, filtriert das in trockenem Zustand explosionsgefährliche Acetylenkupfer ($C_2H_2Cu_2O$) ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak den Niederschlag, bis das Filtrat kein Kupfer mehr enthält. Das Acetylenkupfer löst man in Salzsäure und bestimmt nun das Kupfer jodometrisch oder bei sehr kleinen Mengen allenfalls colorimetrisch. (Kohlenoxyd wird auch von Kupferchlorür gebunden, erzeugt aber keinen Niederschlag.)

4,89 mg Cu = 1 mg Acetylen.
8,3 mg Ag = 1 mg Acetylen.

Benzol ist qualitativ und bei größeren Mengen auch quantitativ nach Harbeck und Lunge (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 16, 26; 1898) zu bestimmen. Ich habe mich vielfach davon überzeugt, daß die Methode 95% Ausbeute bei mäßigem Durchsaugen gibt. Man absorbiert das Benzol in zwei Zehnkugelröhren mit einem Gemisch von konzentrierter

Schwefelsäure und Salpetersäure (Nitriersäure). Nach einigen Stunden Neutralisieren unter Kühlen, Extrahieren mit Äther; der Ätherextrakt enthält fast absolut reines Dinitrobenzol, das nach dem Trocknen gewogen wird. 1 g Dinitrobenzol entspricht 0,4645 g Benzol.

Eine volumetrische Bestimmung des Benzols in der Luft durch Absorption in konzentrierter Schwefelsäure (vgl. Morton, Chem. Zentr.-Bl. 1907, I, 507) hat nur bei sehr großem Gehalt Aussicht auf Genauigkeit.

Eine Bestimmung des Benzols in Gasgemischen siehe bei Burrell und Robertson (Zentr.-Bl. 1915, II, 1213).

Schlumberger (Journ. f. Gasbeleucht. 55, 1257; 1912) hat empfohlen, um Naphthalin im Leuchtgas zu bestimmen, das Leuchtgas durch Pikrinsäure zu leiten, wobei sich schwer lösliches Naphthalinpikrat bildet. Die übriggebliebene Pikrinsäure wird unter Anwendung einiger Tropfen einer 1%igen Lösung alizarinsulfosaurem Natron als Indicator mit $n/_{10}$-Natronlauge titriert. 1 Mol. Naphthalin läßt 1 Mol. Pikrinsäure ausfallen. (Vgl. Eyndhoven (ebenda 59, 507; 1916.)

30. Chloroform und andere gechlorte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Durch in Kältemischung stehende Vorlagen von absolutem Alkohol läßt sich nach meinen Erfahrungen Chloroform quantitativ absorbieren, wenn man Luft mit etwas Chloroformdampf in mäßigem Strom durchleitet (Lehmann und Hasegawa, A. H. 72, 327). Den Alkohol (200 g) versetzt man mit etwa 8 g metallischen Natriums und erhitzt am Rückflußkühler. Bei 10stündiger Erhitzung erhielten wir 100% des Chlors als Chlornatrium, wenn wir den Alkohol mit der gleichen Wassermenge versetzt neutralisierten und mit Silbernitrat titrierten. Für Chloroform ergaben auch die in der Literatur empfohlenen Methoden des Kochens mit alkoholischem Kali gute Resultate, d. h. etwa 95—96% des Chlorgehalts (vgl. z. B. Nicloux, Compt. rend. 142, 163—165; Vernon Harcourt, Journ. Chem. Soc. 75, 1060; 1899).

Der letztgenannte Autor empfiehlt noch eine zweite Methode: Verbrennen des Chloroforms in einem abgeschlossenen Raum durch einen glühenden Platindraht in 1 Stunde zu HCl, Kohlensäure und Wasser.

Versuche mit anderen gechlorten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe ergaben mit alkoholischer Kalilauge meist unbrauchbare Resultate, bessere mit Natriumäthylat; es fanden sich vielfach nur ca. 80%. Gute Resultate namentlich für die höher siedenden Körper ergab der Ersatz von Äthylalkohol durch Amylalkohol. Tetrachloräthan und Tetrachlormethan liessen je 96% des Chlors finden.

31. Formaldehyd.

Zur Bestimmung von Formaldehyddämpfen in Luft hat Iwanoff die Romjinsche jodometrische Methode dahin modifiziert, daß die

Luft durch 5 hintereinander geschaltete Röhren mit Wasser geleitet und diese schwachen wäßrigen Lösungen zusammen in eine geräumige Flasche gegossen werden. Man gibt nun zu dem Wasser überschüssige titrierte Jodlösung und dann tropfenweise Natronlauge, bis eine leicht bräunlich-gelbe Färbung entstanden ist. Verschwindet die Farbe nach kurzem Stehen, so gibt man tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, um die Gelbfärbung wieder herzustellen und für eine Stunde zu erhalten. Dann gibt man einen mäßigen Überschuß von Schwefelsäure zu und läßt nun $^1/_4$ Stunde lang bei saurer Reaktion stehen und titriert mit Natriumthiosulfat. 1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung = 1,5 mg Formaldehyd. Näheres Arch. f. Hyg. 73, 309. Vgl. auch Lockemann und Croner (Zeitschr. f. Hyg. 77, 257 und Zeitschr. f. anal. Chem. 54, 11; 1915). Hier sehr viel Literatur übersichtlich dargestellt, unter dem zweiten Zitat auch Angaben über Bestimmung von Methylalkohol neben Formaldehyd durch alkalische Permanganattitrierung vgl. Bd. III, Abschnitt „Chemische Präparate".

Lockemann und Croner empfehlen auch die Methode von Brochet und Cambier: Titrimetrische Bestimmung der Salzsäure, die aus Hydroxylaminchlorhydrat neben Formaldoxin freigemacht wird.

$$CH_2O + NH_2OHHCl = CH_2NOH + H_2O + HCl.$$

Man titriert nach 5 Minuten Stehen mit Methylorange und Natronlauge.

Um bei Gegenwart von Aceton Formalin zu bestimmen, gibt man nach Boes und Weyland (Hyg. Rundschau 25, 657) zur Formaldehydlösung sorgfältig gegen Lackmus neutralisierte Salmiaklösung zu und fügt dann überschüssige n-Natronlauge bei. Nach 1 Stunde wird mit n-Säure zurücktitriert. Die Gleichung ist

$$4NH_4Cl + 6CH_2O + 4NaOH = N_4(CH_2)6 + 4NHCK + 10H_2O.$$

Es entsprechen also 4 ccm n-Natronlauge 6 mal 30 mg Formaldehyd.

32. Acetaldehyd.

Acetaldehyd fand ich mit meinem Schüler Iwanoff (Arch. Hyg. 73, 321) am bequemsten nach Ripper zu bestimmen. Man fügt zu dem in mehreren hintereinander geschalteten Wasservorlagen aufgefangenen Acetaldehyd 25—50 ccm einer titrierten $NaHSO_3$-Lösung, läßt $^1/_2$ Stunde stehen und titriert mit Jod das nicht umgesetzte Bisulfit.

Die Bisulfitlösung soll in 1 ccm 2,366 mg $NaHSO_3$ enthalten, sie entspricht dann 0,46 ccm $n/_{10}$-Jodlösung und 1 mg Acetaldehyd. Ihr Titer wird vorher jodometrisch festgestellt.

33. Methylalkohol.

Lockemann und Croner empfehlen die Titrierung mit saurer oder alkalischer Permanganatlösung. 1 ccm $n/_2$-Permanganatlösung mit 15,803 g krystallisiertem Permanganat und 40 g krystallinische Phosphorsäure resp. 40 g Natriumhydroxyd im Liter. Es wird mit überschüssiger Permanganatlösung 15—20 Minuten auf dem Wasserbad gekocht, mit

Oxalsäure und Schwefelsäure versetzt und zurücktitriert mit Permanganat. 1 ccm $n/_2$-Permanganatlösung = 2,67 mg Methylalkohol oder 3,75 mg Formaldehyd. Letzteres ist auch sehr gut titrierbar (Zeitschr. f. Hyg. 77, 257).

34. Äthylalkohol.

Alkohol: Man saugt nach Dalton und Elliot (Zentr.-Bl. 1919, IV, 346. Original: Analyst 44, 132) die Luft durch 25 ccm einer Lösung von 100 ccm $n/_2$-$K_2Cr_2O_7$ und 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 50 ccm Wasser. Nach Absorption wird auf 70 ccm verdünnt, 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und auf 300 ccm verdünnt. Man gibt dann 2 g Jodnatrium zu und titriert das freiwerdende Jod mit Thiosulfat und Stärke.

Die Differenz der $^1/_{10}$ Thiosulfatmenge, die vor und nach der Alkoholeinwirkung von dem von der Chromsäure in Freiheit gesetzten Jod verbraucht wird, multipliziert mit 1,15 gibt den Alkohol in Milligrammen.

Ich habe die Methoden mit Spatz nachgeprüft und brauchbar gefunden. Aceton wird nicht mitbestimmt.

35. Aceton.

Elliot und Dalton (l. c. oben) geben zur Bestimmung von Aceton folgende Methoden an:

Aceton: Man leitet die Luft durch ein mit 25 ccm $n/_{10}$-Jodlösung und 5 ccm 20%iger Natronlauge versehenes Absorptionsgefäß. Es wird mit doppelt n/Salzsäure angesäuert und das überschüssige Jod zurücktitriert. 1 ccm $n/_{10}$-Jod = 0,964 mg Aceton. Ich fand die Methode mit Spatz brauchbar.

36. Ätherdampf.

Ätherdampf in größeren Mengen läßt sich aus einem abgeschlossenen Luftvolum quantitativ durch Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 in ca. 30 Minuten absorbieren und somit volumetrisch bestimmen (A. J. Kunkel und Horwitz. Vgl. Horwitz, Disser. medic., Würzburg 1900.) Einfacher ist die Adsorption mit aktiver Kohle (vgl. Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. 44, 125; 1921).

37. Stickstoff- und schwefelhaltige organische Körper.

Für solche Substanzen, für die man keine spezielle Methode kennt, wird, wenn wenigstens ein Absorptionsmittel zur Verfügung steht (Säure, Lauge, Jodlösung, Eiswasser, Paraffinöl), oft eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl oder eine Schwefelbestimmung als Schwefelsäure zum Ziel führen können.

Tetranitromethan wird durch $n/_{10}$-Kalilauge absorbiert, die Umsatzprodukte sind bestimmbar. Vgl. Erich Schmidt (Zentr.-Bl. 1919, II, 126).

38. „Organische Substanzen“ in der Luft.

Die nicht näher bekannten spurenweisen Mengen organischer Substanzen in der Zimmerluft und Stadtluft wollte man früher (vgl. Uffelmann, Arch. f. Hyg. 8, 262; Archarow, Arch. f. Hyg. 13, 229) durch Durchleiten durch Permanganatlösungen bestimmen oder doch schätzen. Seit Rubner gezeigt hat, daß derart vor allem SO_2 und HNO_2 bestimmt werden, und jedenfalls nur ein sehr kleiner Teil der Reduktion auf organischen Kohlenstoff zu beziehen ist, lohnt ein näheres Besprechen der Methode, der ich stets sehr skeptisch gegenüberstand, nicht mehr.

Will man den organischen Kohlenstoff bestimmen, so hat man zwei Luftströme durch Pettenkofersche Barytröhren streichen zu lassen. Im einen bestimmt man die präformierte Kohlensäure, im andern, der vor der Absorption über eine länge Schicht glühenden Kupferoxyds gegangen ist, die präformierte + der aus organischem Kohlenstoff gebildeten. Führt man eine dritte Bestimmung gleichzeitig aus, bei der man den Luftstrom durch eine dünne Watteschicht filtriert, ehe man ihn über das glühende Kupferoxyd leitet, so gibt die Differenz von II—III die Menge des suspendierten Kohlenstoffs (Ruß), der allerdings Teerprodukte einschließt.

39. Bleidämpfe.

Von Bleidämpfen wird in der Fabrikliteratur häufig gesprochen. Es wird aber meist nicht unterschieden zwischen wirklichen Bleidämpfen und ihrem Oxydationsprodukt, dem staubförmigen Bleioxyd. Nach Roth (Zieglers Beitr. 7. Suppl. 1905, 185) und Lewin (Zeitschr. f. Hyg. 73, 154) findet eine bestimmbare Bleiabgabe erst von etwa 700° ab von metallischem Blei statt. — Die französischen Autoren Hébert und Heim sollen dagegen bei Zimmertemperatur in 540 l (der stündlichen Atemmenge eines Mannes) erheblich Blei gefunden haben: bei 18° 2,7 mg, von 0,05—0,1 mg, die im Maximum in wochenlangen Versuchen aufgefangen wurden, waren in blinden Versuchen die gleichen und stammten offenbar aus den Reagenzien oder aus den Gläsern der Säurevorlagen.

Ich selbst konnte beim ziemlich langsamen Durchleiten von Luft durch mit feingeraspeltem Blei gefüllte 2 m lange enge Röhren in 7 tägigen Versuchen kein in Salpetersäure oder Schwefelsäure auffangbares Blei bei Zimmertemperatur finden, wenn zwischen Bleirohr und Absorptionsapparat ein leichter Wattepfropf geschaltet war.

Auch von frischen Bleiölfarbenanstrichen konnte ich in ähnlichen Versuchen keine unzweifelhaften Bleimengen gewinnen — die Mengen von 0,05—0,1, die im Maximum in wochenlangen Versuchen aufgefangen wurden, waren in blinden Versuchen die gleichen und stammten offenbar aus den Reagenzien.

40. Quecksilberdampf.

Quecksilberdampf läßt sich qualitativ dadurch in der Luft nachweisen, daß man echte Goldblättchen, echte Goldschlägerhäutchen an

geeigneter Stelle auslegt und sich überzeugt, ob sie einen grauen Farbenton annehmen. Empfindlicher ist die Kunkelsche Probe: Die getrocknete Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 1 l in 8—10 (nach Kißkalt sogar nur 2) Minuten durch ein 2—3 mm weites und 25 cm langes, leicht gebogenes Glasrohr geleitet, in welches vorher einige kleine Jodblättchen gegeben wurden. Hinter dem Jod schlägt sich das Quecksilber quantitativ und sichtbar als rotes bis gelbrotes Jodquecksilber nieder; aus der Größe dieses Beschlages kann die Menge des Quecksilbers (nach Kißkalt [Zeitschr. f. Hyg. 71] allerdings nur sehr ungenau) geschätzt werden.

Viel genauer ist es nach Kißkalt mit dem Jodquecksilber folgendermaßen zu verfahren. Man lockert den Beschlag in 1‰iger Jodkalilösung und gibt dann einen Tropfen einer starken Lösung zu, die alles Jodquecksilber und das freie Jod zur Lösung bringt. Nach Zusatz von so viel Natronlauge, daß alles Jod gebunden ist, kann man das Quecksilber colorimetrisch als schwarzes Sulfid bestimmen, indem man Vergleichsproben von alkalisch gemachter Sublimatlösung ebenso wie die zu prüfende Lösung mit verdünntem Schwefelammonium versetzt, oder man fällt das Quecksilber durch Elektrolyse und wiegt es. (Vergleiche Kunkel und Fessel, Verhandl. d. Phys.-med. Gesellsch. in Würzburg 32, 1) — 1 cbm Luft kann bei 0° etwa 2, bei 10° 6, bei 20° 14, bei 30° 31 mg Quecksilberdampf enthalten. — Ménière fand in über metallischem Quecksilber gesättigter Luft bei 12—100° 0,6—420 mg pro 1000 l; er macht zahlreiche Zahlenangaben.

Die von Hilger und Raumer (Forschungsberichte über Lebensmittel 1, 32) und Renk (Arb. a. d. Gesundheitsamt, 5, 113) angewandte Methode des Vorüberleitens der getrockneten Luft an großen Goldoberflächen (in Röhren oder Kölbchen eingefülltes Blattgold) führt nach Kunkel nicht zu einem quantitativen Zurückhalten der Quecksilberdämpfe.

Quantitativ läßt sich das Quecksilber durch 40—50%ige Salpetersäure absorbieren; man führt die Luft entweder durch Kugelröhren (Fr. Müller, Mitt. a. d. Med. Klinik v. Würzburg, II, 335) oder einfache Glasröhren, die mit säuregetränkter Glaswolle gefüllt sind (Kunkel, Sitz.-Ber. d. Würzburger Phys.-med. Gesellsch., 1892). In der eingeengten und alkalisierten Absorptionsflüssigkeit wird dann das Quecksilber als Sulfid gefällt, gewogen oder colorimetrisch bestimmt.

In einer gründlichen Arbeit von Hébert und Heim wurde für die Quecksilberbestimmung in der Luft folgende Methode am besten gefunden. Man saugt die Luft durch geeignete Absorptionsröhren, etwa durch einen Zehnkugelapparat, der mit etwa 10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung gefüllt ist. Nach der Beendigung der Durchleitung entfärbt man die Lösung mit Natriumhyposulfit, verdünnt auf 30 ccm und fügt 2 ccm frisch gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu. Hierauf vergleicht man die Farbe mit der von Vergleichsproben. Hébert und Heim haben kleine Mengen sehr schön auf diese Methode wieder gefunden. 0,05 mg werden noch deutlich erkannt. (Französischer Bericht ohne Publikationsortangabe, ca. 1910.)

Die komplizierte Methode von Ménière (Compt. rend. 146, 754; 1908) scheint sich nach Hébert und Heim nicht bewährt zu haben. Ich habe sie versucht, war aber auch nicht voll befriedigt.

Blomquist (Ber. d. deutsch. pharmaz. Gesellsch. 23, 29) befürchtet, beim Eindampfen der Salpetersäure Quecksilber durch Verdunstung zu verlieren, und schlägt deshalb einen noch umständlicheren Weg ein. Seine Absorptionsflüssigkeit ist 5%ige Salzsäure mit einem Gehalt von 1% Zinnchlorür; aus der abgestumpften Säure wird das Quecksilber nach Farup an Zinkstaub amalgamiert, dieser in chlorhaltiger Salzsäure gelöst, das Quecksilber durch Zinnchlorür als Metall gefällt und in einem Goldasbestfilter zurückgehalten, wo es durch Ermittlung der Glühdifferenz bestimmt wird. Kleinste Mengen, welche keine sichtbare Trübung durch Zinnchlorürzusatz geben, werden nach Schillberg an einen blanken Messingdraht amalgamiert, von diesem durch Glühen in eine Capillare getrieben und dort mikroskopisch geschätzt. — Die Absorption des Quecksilbers aus der Luft ist hierbei nur dann eine vollständige, wenn das Metall durch vorausgehende Chlorentwicklung in den Räumen in Sublimat übergeführt wird. — Blomquist fand mit seiner Methode in wissenschaftlichen Instituten, in welchen mit Quecksilber gearbeitet wurde, einen Gehalt der Luft bis zu 0,25 mg im Kubikmeter; aufgestellte Zinkblechplatten entzogen der Luft das Quecksilber, indem sie sich mit demselben amalgamierten.

41. Untersuchung der Luft auf Staub.

Quantitative und qualitative Staubuntersuchungen können im technischen, namentlich aber im hygienischen Interesse veranlaßt sein. Selten nur werden derartige Untersuchungen im Freien vorzunehmen sein. Die Luft im Freien ist auch ihres sehr geringen Staubgehaltes wegen nur schwer quantitativ zu analysieren. Mengen von 1 mg in 1 cbm der freien Luft gelten schon für groß, und in 100—200 l wird man nur ausnahmsweise deutlich wägbare Mengen erhalten.

Ich habe deshalb vor längerer Zeit Arens veranlaßt, eine andere Methode auszubilden, welche wenigstens Vergleichswerte über die Belästigung durch den Staubgehalt der Luft zu ermitteln gestattet. Arens stülpte Bechergläser von 400 qcm Mantelfläche über ein Brettchen, das in Kopfhöhe auf einem Stabe befestigt war. Das Becherglas war mit Schweinefett bestrichen, so daß alle Staubteilchen, die in der Versuchszeit auf seine Oberfläche fielen, anklebten. Nach bestimmten Zeiten, $^1/_4$—1—3 Stunden je nach Staubgehalt und Bewegung der Luft, wurde das Schweinefett mit Äther gelöst und durch ein gewogenes Filter filtriert. Nach Extraktion des Filters mit Äther wurde durch seine Gewichtszunahme die auf demselben zurückgebliebene Staubmenge bestimmt. Es wird so die Staubmenge ermittelt, welche einem Menschen in einer gewissen Zeit ins Gesicht fliegen würde. Man bekommt nach dieser Methode wägbare Staubmengen, wo die Untersuchung von einigen hundert Liter Luft versagt. (Arens, Arch. f. Hygiene 21.)

Sind größere Staubmengen, also namentlich in geschlossenen Räumen, zu bestimmen, so filtriert man gemessene Luftmengen (nicht unter 100 l) durch kleine, leichte, mit Wattepfropf verschlossene, am andern Ende spitz ausgezogene Glasröhrchen von etwa 1—$1^1/_2$ cm Querschnitt. Je rascher der Luftstrom, um so größer werden die Zahlen.

Hat man das Wägeröhrchen samt Wattepfropf am Versuchsbeginn gut getrocknet und gewogen, und wägt man am Ende des Versuches nach gutem Trocknen wieder, so ergibt die Gewichtsdifferenz die Staubmenge, die man gewöhnlich auf einen Kubikmeter umrechnet. Am bequemsten ist es, die Luft mit einer Wasserluftpumpe durchzuziehen und sie durch eine Gasuhr zu messen. Wo man keine weiteren Hilfsmittel zur Hand hat, ist eine blasebalgartige, aus gasdichtem Stoff hergestellte, etwa 20 l fassende Pumpe mit einem Zweiwegehahn sehr angenehm. Man saugt die Luft in den Blasebalg durch den Wattepfropf, verschließt, sobald man 20 l angesaugt hat, die Verbindung mit dem Glasröhrchen, bläst nun bei veränderter Hahnstellung die filtrierte Luft ins Freie, stellt den Hahn wieder um und wiederholt das Spiel so oft, bis zirka 200—400 l angesaugt sind.

Gewöhnlich handelt es sich um eine weitere Analyse des aufgefangenen Staubes, wozu möglichst große Mengen nötig sind. In manchen Fällen wird man sich dieselben durch Zusammenkehren von reinen Flächen in den betreffenden Arbeitsräumen (oben von Schränken!) verschaffen können. Die Analyse selbst wird meist keine Schwierigkeiten machen. Durch Verbrennen des Wattefilterchens wird die Menge der anorganischen Staubbestandteile ermittelt. Löst man diesen Rückstand in Salzsäure, so läßt sich Calcium, Eisen usw. bestimmen. Lägen Gemische von Eisen- und Steinstaub oder Eisen- und Kohlenstaub vor, so würde es meist am einfachsten sein, den Gesamtrückstand zu bestimmen. Organische Staubsorten wie Baumwollstaub, Wollstaub, Holzstaub werden meist nicht mit anorganischem Staub in größeren Mengen vermischt sein, so daß eine einfache Bestimmung der Gewichtszunahme des Filters das Gewicht dieser organischen Stoffe angibt. Man könnte aber auch Glaswollfilter nehmen und den Kohlenstoff durch Elementaranalyse bestimmen.

Folgende Tabelle gibt einige Anhaltspunkte über Staubgehalt nach den Versuchen von Hesse (Dinglers polytechn. Journal 1881) und Arens (Arch. f. Hygiene 21). Über die mikroskopische Untersuchung des Staubs vgl. Wegmann (Arch. f. Hygiene 21).

Es enthielt ein Kubikmeter Luft:

Studierzimmer	0	mg
Wohn- und Kinderzimmer	1,6	„
Laboratorium	1,4	„
Bildhauerei (Werkstätte halb im Freien)	8,7	„
Kunstwollfabrik (Reißraum)	7,0	„
„ (Schneideraum)	20,0	„
Sägewerk	15—17,0	„
Mühlen	4,4; 22; 28; 47	„

Eisengießerei: I. Versuch, Arbeit beginnt erst	1,5	mg
II. Versuch, wenig Arbeiter .	12,0	„
III. Versuch, Putzraum . . .	71,7	„
Schnupftabakfabrik	16—72	„
Filzschuhfabrik	175	„
Zementfabrik: a) Während der Arbeit . .	224	„
b) Arbeitspause	130	„

Ähnliche Zahlen bei Hahn, Gesundheitsingenieur **1908**. Die neueste Literatur bringt einige unter extremen Bedingungen gewonnene Riesenzahlen bis 1720 mg in einer Zementfabrik und bis 2289 mg in einem Kohlenbunker.

42. Rauch und Ruß.

Der Rauch verdankt seine dunkle Farbe sowohl festem, unverbranntem Kohlenstoff (Ruß) als schwebenden gelbbraunen Tröpfchen von kohlenstoffreichen Produkten der unvollkommenen Verbrennung (Teer). Sammelt man die den Rauch schwärzenden Anteile nach Rubners Vorgang auf glatt gespannten Papierfiltern (eine Fließpapierscheibe wird zwischen Metallringen eingeschraubt), so erhält man aus der Schwärzung bzw. Bräunung der Papiere auf colorimetrischem Wege einen Anhalt über den Rauchgehalt. (Rubner, Hyg. Rundschau **1906**, 257 und Arch. f. Hyg. **57**, 1908.) Handelt es sich um Stadtluft, so wird man sich meist mit colorimetrischen Vergleichen und Relativzahlen begnügen müssen. Rubner hat durch subtile Wägung an staubfreien Tagen (nach Schneefall) etwa 0,14 mg Gesamtruß im Kubikmeter erhalten, im Minimum 0,06, im Maximum 0,31, davon waren etwa 60% Ruß im engeren Sinne (s. u.). Versuche, die Rußmengen zu bestimmen, welche sich auf einer bestimmten Fläche der Stadt niederschlagen, hat z. B. L. Heim (Arch. f. Hyg. **26**) angestellt. Er hat mit Wasser gefüllte Schalen aufgestellt, den Ruß unter Ausschluß von Sandkörnchen und hineingefallenen Insekten auf Filtern gesammelt und die Filter nachher gewogen. Die Methode kann colorimetrisch (durch Betrachtung der Schwärzung der Filter) einigermaßen kontrolliert werden. Auch wäre es wohl zu versuchen, die Rußmengen auch auf Asbestfiltern zu sammeln und eine Kohlenstoffbestimmung darin zu machen, da, wie Heim angibt und im Original nachzusehen ist, seine Methode doch noch allerlei schwer zu beseitigende Schwierigkeiten darbietet. — Auch der Rußgehalt des Schnees könnte unter ähnlichen Verhältnissen studiert werden, wobei natürlich die Lage der umgebenden Kamine, die Windrichtung und die Zeit, die nach dem Schneefall vergangen ist, zu berücksichtigen wären. Die Angaben wären besser auf eine Flächeneinheit, etwa auf den Quadratmeter, als wie auf eine bestimmte Schneemenge zu beziehen, da der Ruß ja meist ganz oberflächlich liegt und durch 5 cm starkes Abkratzen wohl aller Ruß gewonnen wird, der seit einem kürzlichen Schneefall niederfiel.

Ist wirklicher Ofenrauch und dergleichen zu untersuchen, so erhält man schon in 200—2000 l leicht wägbare Niederschläge auf Papier-

scheiben. Rubner extrahiert dieselben zur Bestimmung des „Teers" mit Äther, bestimmt die Asche und rechnet den Rest als Kohlenstoff (Ruß im engeren Sinne). Der Gesamtrückstand im Kubikmeter schwankt zwischen 10 mg (Anthrazit) und 112 mg (Steinkohlen), der Ätherextrakt beträgt $^1/_5$—$^1/_7$, die Asche $^1/_2$—$^1/_8$ der rohen Substanz. Als einfache Methode für Rußbestimmung im Schornsteinrauch empfiehlt Fritzsche die folgende: Man stopft ein 150 mm langes, 10 mm weites Rohr mit 2 g lockerer Cellulose (Nitriercellulose) aus und verbindet dasselbe am einen Ende mit einem Ansatzrohr, das durch ein Loch in den Schornstein geführt wird, mit dem anderen Ende mit einem Aspirator und saugt 10—20 l Rauchgase durch den Zylinder. Die Hauptmasse des Rußes liegt auf dem Anfang der Cellulosefüllung; diese schwarze Partie bringt man zuerst in eine weithalsige Stöpselflasche von 300 ccm Inhalt; mit dem Celluloserest wischt man Hauptrohr und Ansatzrohr mit Hilfe eines Putzstockes sauber. Die Watte gibt man nebst 200 ccm Wasser in den Kolben und zerschüttelt die ganze Masse zu einem grauen Brei, der in ein 40—50 mm weites Proberohr gefüllt wird. In ähnliche Röhren bringt man je 2 g Cellulose und 5—30 mg Ruß mit 200 ccm Wasser gut geschüttelt. Man kann sich danach auch aus grauen Papierscheiben eine bleibende Skala herstellen (Zeitschr. f. anal. Chemie 37, 92; 1898).

Ähnliche Methoden hat Armand Gautier angegeben. Sie sind im Zentr.-Bl. **1916**, I, 229 u. f. besprochen. Um Rauchgase aus einem Schornstein zu analysieren, läßt man ein Loch schlagen und führt eine geschlossene eiserne Röhre ein, die einige Spalten besitzt. Im inneren Teil der eisernen Röhre sitzt dann eine engere Röhre, durch die man das Gas absaugt. Der Apparat ist namentlich zur Untersuchung von Rauch gedacht. Die gröberen Rauchbestandteile werden in einem abgekühlten Glaskugelapparat zurückgehalten, die feineren in aufeinander gelegten Papierfiltern. Das ganze an den Leitungsröhren, den Kugeln und den Filtern zurückgehaltene Material wird schließlich auf dem Filter gesammelt. Durch Extraktion mit Äther und Alkohol kann man den Kohlenwasserstoff und den Teer bestimmen. So findet Gautier gewöhnlich 8—3 mg Ruß im Kubikmeter Rauch bei Steinkohlenfeuerung, bei Koks höchstens $^1/_3$. Die Zahl kann aber im Maximum bis auf 890 mg steigen. Für weitere Angaben muß auf das Original verwiesen werden.

Ich habe mich überzeugt, daß das Ansaugen von Proben aus Schornsteinen mit großer Schwierigkeit verbunden ist, so z. B. bei Gelegenheit von Zementbestimmungen in den hohen Abzugskaminen von Zementwerken. Es ist darin so heiß, daß man nur Kaliglas-Asbest-Filter verwenden kann. Zum Ansaugen der Luft muß man kräftige Wasserstrahlpumpen benützen. Der Wind stört derartige Untersuchungen. Ich muß sagen, daß die mir in einer Reihe von Analysen erhaltenen Zahlen mehrfach nicht die erwünschte Übereinstimmung gaben.

43. Tabakrauch.

Die Untersuchung des Tabakrauchs ist in neuerer Zeit viel studiert worden; die älteren Arbeiten von Kißling, Thoms, Pontag finden

sich in meiner ausführlichen Arbeit (Arch. f. Hyg. 68, 1909) kritisch gewürdigt. Unter Berücksichtigung aller bisherigen fremden und eigenen Erfahrungen habe ich folgenden Analysengang für die Bestimmung von Ammoniak, Nicotin und Pyridin ausgearbeitet. Ich nenne Nebenstrom den aus dem brennenden Ende entweichenden nicht angesaugten Rauchanteil, Hauptstrom den vom Raucher angesaugten. Zur gleichzeitigen Bestimmung beider Größen verwende ich den untenstehend abgebildeten Apparat.

Die Zigarre brennt in dem großen Kugelglas *A*, in das sie mit etwas Watte eingepaßt ist; aus der Zigarre wird der Hauptstrom, aus dem entgegengesetzten Kugelpol der Nebenstrom abgesaugt; die Kugel ist hier zu einer Röhre ausgezogen. Jeder Strom passiert zunächst zwei Peligotsche Röhren, deren erster Schenkel (*a*) fest mit trockner Watte gestopft ist, während der zweite Schenkel Watte mit 10%iger Schwefelsäure enthält, dann folgen 2 Waschflaschen mit 10%iger Schwefelsäure, 2 große Natronkalkröhren für die Absorption der Kohlensäure. Im durchgegangenen Gas können Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan (ev. Wasserstoff) bestimmt werden. Schwefelwasserstoff und

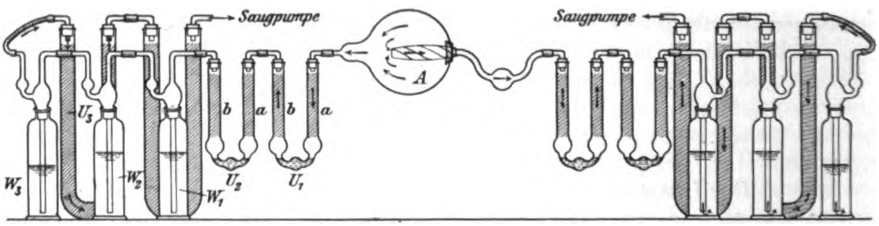


Fig. 5. Apparat zur Untersuchung von Tabakrauch.

Blausäure halten die Wattevorlagen zum Teil zurück. Sollte intermittierend geraucht werden, so wurde im Hauptstrom hinter der Zigarre ein Gabelrohr eingeschaltet, dessen offener Schenkel periodisch mit dem Finger für die Dauer eines Rauchzugs verschlossen wurde. Man läßt die Zigarren möglichst ausbrennen, bei Zigaretten gelingt dies vollkommen.

Nach Beendigung des Versuches wurde der Nebenstromsaugapparat noch kurze Zeit in Tätigkeit gelassen, damit sämtliche Rauchgase in die Vorlagen eingesogen werden konnten.

Die Vorlagen des Haupt- und Nebenstromes, bestehend aus H_2SO_4, trockener und saurer Watte, wurden entweder getrennt oder vereinigt in einen großen Destillierkolben entleert und alle Bestandteile des Rauchapparates gründlich mit heißem Wasser, die Kugel *A*, die Glasspitze und das angrenzende zur Aufnahme von Flüssigkeit bestimmte Gefäß nebenher noch mit verdünnter H_2SO_4, dann mit Watte und schließlich mit NaOH gereinigt. Der Inhalt des Kolbens wurde nun mit NaOH bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es wurden drei Destillate gewonnen. Das erste ca. 1 l enthaltende Destillat wurde in 80 ccm Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt war, das zweite und dritte Destillat in leeren

Kolben aufgefangen, in der Erwartung, daß nur noch sehr wenig Alkali in dieselben übergehen könne; die nachfolgende Titrierung auf Gesamtalkali ergab auch stets nur eine sehr geringe Menge.

Die weitere Verarbeitung des vereinigten ersten und zweiten Destillates geschah nach folgendem Schema:

2 L. vereinigtes Destillat I und II.

$^1/_5$ wird alkal. mit Wasserdampf destilliert; der erste Liter in 50 ccm $n/_{10}$-H_2SO_4 aufgefangen und mit $n/_{10}$-NaOH und Carminsäure als Indicator titriert; der zweite und dritte Liter werden im leeren Kolben aufgefangen und titriert. Die Summe mal fünf = Gesamtalkali.

$^4/_5$ werden mit Eisessig (100 ccm) versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Trennung von Nicotin und Pyridin nach Thoms[1]).

Aus dem Destillat wird Pyridin durch abermalige alkalische Destillation mit Wasserdampf abgetrieben (1 l), das Destillat in $n/_{10}$-Säure aufgefangen und mit Carminsäure als Indicator zurücktitriert. 1 ccm $n/_{10}$-Säure = 7,9 mg Pyridin.

Der Rückstand enthält Nicotin und NH_3. Er wurde unter Zugabe von Eisessig (ca. 50—100 ccm) auf etwa 250 ccm eingedampft, mit etwas verd. H_2SO_4 versetzt und mit Wismutjodid gefällt. Der Niederschlag wurde absitzen gelassen und nach Auswaschen mit dem verdünnten Fällungsmittel nach Keller[2]) verarbeitet. 1 ccm $n/_{10}$-Säure = 16,2 mg Nicotin.

Das Ammoniak wurde aus der Differenz: Gesamtalkali — (Pyridin + Nicotin) berechnet.

44. Zur Beurteilung der in der Luft nachgewiesenen Gase.

Es mag für manche Leser nicht unerwünscht sein, ein Wort über die hygienische Beurteilung der gefundenen Gase zu hören. Ich beschränke mich darauf, in Form einer kurzen Tabelle Angaben zu machen, soweit solche in der Literatur bisher vorliegen. Namentlich im Archiv für Hygiene findet sich eine große Anzahl von Arbeiten über diesen Gegenstand, auf die ich im übrigen verweisen muß. Eine Reihe der Angaben von mir und meinen Schülern ist bisher nicht oder nur in Form von Dissertationen veröffentlicht. Die Zahlen sind durch Versuche mit Katzen gewonnen; für eine große Anzahl derselben sind die Angaben der Rubrik 3 und 4 auch am Menschen kontrolliert.

---

[1]) Pyridin ist eine so schwache Base, daß sie auch bei Anwesenheit von überschüssiger Essigsäure leicht mit Wasserdämpfen übergetrieben wird.

[2]) Der Niederschlag wird gut zerkleinert, mit 10 ccm 20%iger Kalilauge übergossen und nun 60 ccm Äther und 60 ccm Petroläther zugefügt und das Ganze gut verschlossen etwa $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt. Man läßt nun absitzen, saugt mit einer Pipette von dem 120 ccm Äther-Petroläthergemisch 80 ccm in eine Flasche ab, fügt 10 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und einen Tropfen Jodeosin zu. Man erhält eine Flüssigkeit von 2 Schichten; die untere wässerig-alkoholische ist mit Jodeosin rot gefärbt, die obere ätherische ist farblos. Man setzt nun tropfenweise $n/_{10}$-Schwefelsäure zu, bis beim kräftigen Umschütteln die rosa Farbe des Wassers einer gelblichen Färbung des Äthers Platz macht.

Vergleichstabelle I über die Schädlichkeit giftiger Gase größtenteils nach Untersuchungen von K. B. Lehmann und seinen Schülern an Katzen. Alle Dosen bedeuten Milligramm in 1 l[1]).

	Rasch tötend oder sehr schwer gefährdend	In $^1/_2$—1 Std. sofort oder später gefährlich bis tödlich	$^1/_2$—1 Std. ohne sofortige oder spätere ernstere Folgen	6 Std. ohne wesentliche Symptome. (Ohne Gewöhnung)	1 Monat ohne Schaden (größtenteils nach Ronzani)
Salpetersäure u. salpetrige Säure	ca. 8,0 u. weniger	0,5—1,0	0,2—0,3	0,03—0,05	0,1
Salzsäure	ca. 7 u. weniger	1—2	0,2—0,4	0,1—0,15	
Schweflige Säure	3—5	1,4—1,7	0,2—0,6	0,04—0,06	0,1
Ammoniak	ca. 5—10	2—4	1,0	0,3	
Chlor	ca. 2,5	0,1—0,15	0,01	0,003—0,006	0,005
Brom	5,5	0,22—0,33	0,022	0,007—0,014	
Schwefelwasserstoff	1,8—3,6	0,7—1,2	0,4—0,6	0,1	
Phosphorwasserstoff	—	0,06 u. wenig.	unter 0,01	unter 0,004	
Arsenwasserstoff	—	0,15	0,06	unter 0,03	
Kohlenoxyd	—	2,0	0,5—0,8	0,4	
Kohlensäure	150—200	90—120	60—70	30—45	
Schwefelkohlenstoff	—	6—10	1,5	0,6	—
Blausäure	0,2—0,3	0,12—0,15	0,05—0,06	0,02—0,04	
Anilin	—	ca. 2	0,6	0,2—0,3	
Nitrobenzol	—	—	—	—	
Benzylchlorid	—	ca. 1—2	ca. 0,4—0,6	0,1—0,2	
Phosphortrichlorid	—	0,3 u. weniger	0,01—0,02	0,004	
Formaldehyd	—	2—4	ca. 0,5	unter 0,1	
Acetaldehyd	—	10—20	ca. 1,0	0,5	
Benzaldehyd	—	—	3—5	—	
Akrolein	—	0,2	ca. 0,02	0,01	
Amylacetat	—	—	ca. 20,0	5,0	
Phosgen ($COCl_2$)	2,5	0,36	—	—	
Terpentinöl	—	16	4—6	2—3	

Vergleichstabelle II über die narkotische Wirkung einiger giftiger Gase und Dämpfe. Alle Dosen bedeuten Milligramm in 1 l.

	Binnen 5 bis 10 Min. Liegenbleiben	Nach $^1/_2$—1 Std. Liegenbleiben oder Krämpfe	Noch $^1/_2$—1 Std. ohne Schwanken ertragen	6 Std. ohne nennenswerte Symptome
Leichtbenzin	100	70—90	10—30	10
Handelsbenzol	50	20—30	10	5—10
Chloroform	80—180	30—45	10—15	5—8
Tetrachlorkohlenstoff	150—200	60—80	20	10—15
Tetrachloräthan	30—60	ca. 10	5	10
Schwefelkohlenstoff		7—10	3—5	1,2

[1]) Die Zahlen geben nur eine Orientierung. Die Dosis für die rasche Tötung ist zu wenig untersucht.

Daß die Konzentrationen der Rubrik 4 auch bei langdauernder Einwirkung unwirksam sind, ist für die meisten Gase wahrscheinlich, bleibt aber für Einzelfälle noch zu untersuchen. Roncali hat mit Chlor, schwefliger Säure und nitrosen Gasen Dauerversuche an Tieren gemacht (Arch. f. Hyg. 77). Zu den Angaben der Rubrik 4 ist weiter zu bemerken, daß nach meinen Erfahrungen der Mensch ohne Schaden etwa 3—4 mal größere SO_2-Dosen vertragen lernt, als er am Anfang vertrug (Arch. f. Hyg. 18); auch an Tieren habe ich in langen Versuchsreihen für Ammoniak und Chlor Ähnliches konstatiert — nicht dagegen für Schwefelwasserstoff (Arch. f. Hyg. 34).

Einige Anhaltspunkte für die Schädlichkeit gewisser Gase für Pflanzen bieten folgende nach H. Wislicenus (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 689; 1901) in erster Linie für die Fichte gemachte Angaben:

Schweflige Säure schadet nicht mehr bei 0,00001—0,0001 ‰, dagegen ist von 0,0002 schon ein deutlicher Nachteil bei einjähriger Einwirkung zu verspüren, 0,001 schadet in Wochen, 0,01 ‰ tötet in wenigen Tagen[3]).

Kohlenoxyd: Erst 10% bringen akute Schädigungen hervor.

Ruß schadet sehr wenig.

Folgende Säuren schaden bei akuter Einwirkung in folgender aufsteigenden Reihenfolge: HCl, SO_2, H_2SO_4, Cl_2, HF, SiF_4 und H_2SiF_6.

Von H_2SiF_6 schädigt eine $n/_{200}$-Lösung Fichte und Tanne bereits nach 17maliger Bestäubung in wenigen Tagen äußerst heftig.

Über die Zusammensetzung von Rauchgasen gibt H. Wislicenus unter anderem an (die Zahlen bedeuten Volumprozente):

	Steinkohlenrauch Dampfkesselfeuerung	Steinkohlenrauch Hausfeuerung	Röstgase der Pyritöfen	Abgase der Säurefabriken Halsbrücke	Abgase von Ringziegelöfen	Lokomotivrauch
Stickstoff	77,4	79,5	81		68,4	49,4
Sauerstoff	10,1	8,0	10		9,0	6,3
Kohlensäure	8,7	12,5		2,5	7,8	5,4
Wasser	4,7				15,7	40,9
SO_2+SO_3	0,063	0,04	8,5[3])	0,52	0,074	0,04[1])
Salzsäure	0,005				0,023[2])	0,004

Abgase von Glasfabriken mit Sulfatbetrieb enthielten beim Anheizen 0,089, beim Schmelzen 0,443% $SO_2 + SO_3$.

[1]) Fast nur H_2SO_4.

[2]) Wo der Boden chloridarm ist, fehlen größere HCl-Mengen.

[3]) Nach v. Bremer schadet SO_2 der Kartoffel bei 0,025 ‰ nicht mehr, wohl aber bei 0,04 ‰. SO_2 ist schädlicher für die Kartoffel als Salzsäure und Chlor.

Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure[1]).

Von

Prof. Dr. E. Berl.

Rohmaterialien.

I. Schwefel (Rohschwefel).

Der sizilianische Rohschwefel kommt in Broten von 28—30 kg Gewicht in den Handel; wegen der Sprödigkeit des Schwefels findet man diese Brote gewöhnlich auf dem Transporte in größere und kleinere Brocken und Pulver zertrümmert. Die beste Sorte („firsts", „prima Lercara" oder „prima Licata") besteht aus großen glänzenden, bernsteingelben Stücken. Die zweite Sorte („seconds", „seconda vantaggiata") ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb. Die Hauptmenge geht im Handel als dritte Sorte („thirds", „terza vantaggiata"); sie hat eine mattere Farbe und ist nicht mehr ganz reingelb, enthält aber oft nur $^1/_2$% und selten über 2% Asche, ausnahmsweise 4% und darüber. Die vierte Qualität ist graugelb und kann große Mengen (bis 25%) erdiger Substanzen enthalten. „Zolfo ventilato" ist gemahlener, durch einen Luftstrom fortgeblasener und dadurch in feinster Zerteilung erhaltener Schwefel.

Der sizilianische Schwefel des Handels enthält von flüchtigen Substanzen nur sehr geringe Mengen von Bitumen und meist nur Spuren oder gar nichts von Arsen und Selen. Der von Phipson analysierte Schwefel aus der Solfatare bei Neapel mit 11,162% Arsen und 0,164% Selen ist ohne jede Bedeutung für die Praxis.

Louisiana-Schwefel, nach dem Verfahren von Frasch gewonnen, kommt sehr rein (99,6% Schwefel) in Form geschmolzener Blöcke in den Handel (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1009; 1905). Er enthält zuweilen Petroleum und gibt dann Schwierigkeiten bei der Raffinierung.

---

[1]) Vgl. Fußnote S. 3.

Der Feinheitsgrad des gemahlenen Schwefels muß bestimmt werden, wenn es sich um seine Anwendung zum Bestäuben der Weinreben zur Bekämpfung des Oidium handelt. Dies geschieht mittels des in Fig. 1 gezeigten Sulfurimeters von Chancel. Es ist ein unten geschlossenes, oben mit Glasstöpsel versehenes zylindrisches Glasrohr von 23 cm Länge und 15 mm Weite, welches, vom Boden anfangend, eine Teilung in 100 Grade zeigt. Jeder Grad ist = $^1/_4$ ccm; die 100 Grade (25 ccm) nehmen eine Länge von 100 mm ein. Wird gepulverter Schwefel mit Äther geschüttelt, so bildet er in der Ruhe eine Schicht, deren Höhe im Verhältnis zur Feinheit der Mahlung steht. Um nun den gemahlenen Schwefel darauf zu untersuchen, wird er durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite getrieben, um die beim Lagern entstandenen Klumpen zu zerteilen. Man bringt dann 5 g davon in das Rohr und füllt dieses zur Hälfte mit wasserfreiem Äther von möglichst nahe an 17,5° C an. Durch kräftiges Schütteln werden die noch durch das Sieb gegangenen Klümpchen zerteilt, dann Äther nachgefüllt, bis er 1 cm über dem Teilstriche 100 steht, wieder kräftig durchgeschüttelt und das Rohr senkrecht gestellt. Wenn die Schwefelschicht nicht mehr sinkt, liest man die Zahl ab, bis zu der sie reicht; sie gibt die Feinheit in Graden Chancel an. Gewöhnlicher gemahlener Schwefel zeigt 50—55°, feinere Qualitäten (Zolfo macinato) 70—75°, Zolfo ventilato 90—95°. Zum Gebrauche in Weinbergen verlangt man mindestens 60°, manchmal aber bis 75° Chancel.

Nach H. Fresenius und P. Beck (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 21; 1903) soll man das Sulfurimeter von genau bestimmten Dimensionen nehmen (sie empfehlen den Bezug von Joh. Greiner in München). Das Greinersche Instrument weicht in den Dimensionen von dem von französischen Firmen gelieferten ab; die Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 ist dabei 175 mm, die Länge des geraden Teiles zwischen 10 und 100° 154 mm, die innere Weite 12,68 mm. Der Äther muß über Natrium destilliert sein. Nach dem Durchschütteln ist jede Erschütterung zu vermeiden; das Instrument wird sofort in ein Stativ eingespannt und in Wasser von 17,5° C versenkt.



Fig. 1. Sulfurimeter von Chancel.

Verunreinigungen des Schwefels beeinflussen die Bestimmung des Feinheitsgrades des Schwefels mit dem Chancelschen Instrument. So verbessern 2% Tannin oder Calciumcarbonat den Ausfall um 7—8°, 2% Seife drücken ihn um 40°, Bitumen in Mengen von 0,4% um 46° (Vinassa, Chem. Zentralbl. 1916, II, 1071). Einwandfreie Bestimmungen des Feinheitsgrades von Schwefel werden durch mikroskopische Messung der Korngröße erzielt. Absieben gibt oft unzuverlässige Werte infolge Klebens des feinen Schwefels (Krömer, Landw. Jahrb. 52, Erg.-Bd. 1, 94; 1919).

Der Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche (s. Versuchstat. 67, 24. Hauptversammlung, Dresden 1907) hat

folgende Beschlüsse bezüglich Untersuchung von Weinbergschwefel angenommen:

1. „Die einzelnen Bestandteile einer Schwefellieferung zeigen erfahrungsgemäß auch bei Schwefeln einer Handelsqualität unter sich Verschiedenheiten besonders im Feinheitsgrade. Für die Beurteilung der Durchschnittsqualität können daher nur Proben maßgebend sein, bei welchen die Abweichungen in den Einzelanteilen durch Mischung einer genügenden Anzahl kleiner Einzelproben aus den verschiedenen Teilen der Lieferung ausgeglichen sind. Die zur Prüfung einzusendende Menge soll mindestens 300 g betragen."

2. „Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades nach Chancel ist es notwendig, chemisch reinen, über Natrium destillierten Äther zu verwenden."

3. „Auch wenn chemisch reiner Äther verwendet wird, kann eine Übereinstimmung der Ergebnisse nur erreicht werden, wenn Apparate von gleichmäßigen Dimensionen benützt werden (zweckmäßig sind folgende, schon von Portele [Weinlaube 24, 376] empfohlene Dimensionen: Gehalt bis zur Marke 100 bei 17,5° C [unterer Meniscus] 25 ccm, Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 = 175 mm, Durchmesser des geraden Rohres 12,5 mm), wenn bei Ausführung der Bestimmungen nach dem Durchschütteln jede Erschütterung vermieden wird, und wenn bei einer einheitlichen Temperatur, und zwar bei 17,5°, gearbeitet wird."

4. „Die Ausführung der Chancelschen Bestimmung des Feinheitsgrades ist genau nach folgender Vorschrift auszuführen: Das zu untersuchende Schwefelpulver wird durch ein Sieb von 1 qmm Maschenweite durchgetrieben, um die Klümpchen, welche der Schwefel stets bei längerem Lagern bildet, zu verteilen. Von der nach dem Durchsieben gut gemischten Probe werden 5 g abgewogen. Der Schwefel wird zweckmäßig mit Hilfe eines Kartenblattes oder Pinsels in das Sulfurimeter gebracht, dann wird das Sulfurimeter mit Äther bis ungefähr zur Hälfte angefüllt und durch gelindes Klopfen die Luft aus dem Schwefelpulver entfernt. Ist dies erreicht, so füllt man den Apparat bis etwa 1 cm über dem Teilstrich 100 mit Äther an und schüttelt etwa 1 Minute sehr stark durch, um eine gleichmäßige Verteilung des Schwefels zu erreichen. Eine Ablesung erfolgt zunächst noch nicht. Nunmehr wird neuerdings genau 30 Sekunden in senkrechter Richtung kräftig durchgeschüttelt, das Instrument dann mittels eines Stativs genau senkrecht eingespannt und in ein mit Wasser von 17,5° C [1]) gefülltes Becherglas so eingesenkt, daß weder die Wandungen noch der Boden oder das eingesenkte Thermometer berührt werden. Der Schwefel setzt sich ziemlich rasch zu Boden; wenn sich die Höhe der Schwefelschicht nicht mehr ändert, und der darüber stehende Äther völlig klar erscheint, wird der Stand des Schwefels an der Skala abgelesen (halbe

[1]) Ist die Innehaltung der Temperatur nicht möglich, so muß die Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, angegeben werden. 2° C über der Normaltemperatur erhöhen die Angaben des Sulfurimeters beiläufig um einen Feinheitsgrad.

Teilstriche werden geschätzt). Die so abgelesene Zahl gibt direkt die Grade Chancel an.

Das Resultat der ersten Schüttelung ist meist zu hoch, die Schüttelung wird daher in der gleichen Weise jedesmal 30 Sekunden lang und noch viermal wiederholt. Das Mittel aus den vier letzten Ablesungen wird als dem Feinheitsgrade des Schwefelpulvers entsprechend angenommen.

Die ganze Operation ist nochmals mit einer neu abgewogenen Probe von genau 5 g in der beschriebenen Weise zu wiederholen und erst aus dem Resultate der doppelten Untersuchung das endgültige Mittel zu entziehen."

5. „Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades ist ein Analysenspielraum von 5° Chancel zu gewähren."

6. „Wenn bei dem Abschluß des Verkaufes ein Angebot von Schwefel verschiedenen Feinheitsgrades zugrunde lag, geschieht die Minderwertsberechnung wie folgt: Die Differenz zwischen den Preisen von je 100 kg Schwefel von dem nächst höheren und dem nächst niedrigeren Feinheitsgrad ist zu dividieren durch die Differenz zwischen den Feinheitsgraden selbst und so der Preis von 1° Chancel für 100 kg Schwefel festzustellen. Ist bei der Untersuchung ein über 5° Chancel geringerer Feinheitsgrad gefunden worden, als garantiert ist, so wird der Minderwert für 100 kg Schwefel ermittelt, indem man die Zahl der fehlenden Grade mit dem, wie beschrieben, gefundenen Preis von 1° Chancel multipliziert."

Im übrigen wird empfohlen, schon bei Abschluß der Schwefelkäufe in jedem Falle festzusetzen, welche Minderwertentschädigung bei nicht genügendem Feinheitsgrad der gelieferten Ware zu zahlen ist.

Nach den Beschlüssen des Schweizer Vereins analytischer Chemiker (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 760; 1906) sind die von Fresenius und Beck angegebenen Dimensionen des Chancel-Instrumentes offiziell angenommen.

Die Beurteilung des Weinbergschwefels erfolgt nach diesen Beschlüssen nach folgenden Punkten:

1. Schwefelproben mit mehr als 2‰ mineralischen Beimengungen sind als unrein zu bezeichnen.

2. Bei sublimiertem Schwefel ist eine Feinheit von 40, bei gemahlenem eine solche von 60, bei geblasenem von 70° Chancel zu verlangen.

3. Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Teilchen des gemahlenen (inklusive geblasenen) Schwefels splitterig, eckig und scharfkantig, die des sublimierten abgerundet, glatt und oft reihenweise aneinander geschmolzen. [Neben krystallinischem Staub sieht man beim sublimierten Schwefel noch schlauch- und blasenförmige Partikelchen (deren Hülle in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist), die beim gemahlenen Schwefel fehlen (Collin, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1911; 1910).] Im polarisierten Licht sind die ersteren durchscheinend, die letzteren undurchsichtig.

Der reine gemahlene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff löslich, der sublimierte nur zum Teil. Folgende der von Dusserre vorge-

schlagenen Methode nachgebildete Vorschrift dient zur approximativen Bestimmung des Gehaltes an den beiden Schwefelsorten in Gemischen.

5 g Schwefel werden in das Chancelsche Sulfurimeter gebracht und letzteres bis zur Marke mit reinem Schwefelkohlenstoff gefüllt. Nach 2–3 maligem Umschütteln und Absitzenlassen liest man das Volumen des nicht aufgelösten Schwefels ab. Der reine gemahlene Schwefel bildet wegen seiner vollständigen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff keinen Absatz, der sublimierte hinterläßt einen Rückstand von amorphem Schwefel, dessen Volumen von 24–40° schwankt und im Mittel 33° Chancel beträgt. In Gemischen von sublimiertem und gemahlenem Schwefel bewegt sich das Volumen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes von 8–21° und nimmt im Mittel einen Raum von 13° ein.

Marcille (Ann. chim. anal. appl. **10**, 101; 1905; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1273) beurteilt den Schwefel ebenfalls nach seiner Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff im Chancelschen Sulfurimeter.

Über die Bestimmung des Schwefels in zusammengesetzten Mischungen für die Bekämpfung von Krankheiten der Kulturgewächse, besonders der Weinreben, sind folgende Vorschriften vom Schweizer Verein analytischer Chemiker (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 764; 1906) empfohlen worden:

Wenn gemahlener Schwefel vorliegt und sonst keine anderen in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanzen vorhanden sind, so extrahiert man mit Schwefelkohlenstoff im Soxhletschen Apparate. Enthält das Produkt sublimierten Schwefel, so pflegt folgende Methode von Dusserre zum Ziele zu führen, vorausgesetzt, daß keine in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen, flüchtigen Substanzen vorhanden sind. 10–25 g des Pulvers werden nach und nach mit soviel verdünnter Salzsäure verrieben, daß die Kupfersalze, der Kalk, die Soda usw. in Lösung gehen. Man filtriert über Asbest, wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit wenig Äther aus, wodurch Seife, Harz u. dgl. entfernt werden. Der auf dem Filter verbleibende, einzig aus Schwefel und den unlöslichen Teilen des Pulvers (Talk, Kaolin usw.) bestehende Rückstand wird im Platintiegel im Wassertrockenschrank getrocknet, gewogen, nachher geglüht und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Gehalt an Schwefel.

Die Meinungen sind darüber sehr geteilt, ob gepulverter Rohschwefel oder Schwefelblumen für die Bestäubung der Reben vorzuziehen seien. H. Fresenius und Beck meinen das erstere, weil das krystallinische Pulver von Rohschwefel besser an den Blättern hafte als die amorphen Schwefelblumen. In Frankreich hält man aber die letzteren für besser, weil ihre Verteilung viel feiner als diejenige des gemahlenen Schwefels ist (der allerdings der Billigkeit wegen meist vorgezogen wird), und weil die den Schwefelblumen anhaftenden Säuren gerade am wirksamsten zur Zerstörung des Oidium beitragen. Haack (Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 817; 1909) beurteilt neben dem Feinheitsgrad den Schwefel auch nach seinem Gehalt an krystallisiertem, in Schwefelkohlenstoff löslichen Anteil.

Die chemische Prüfung des Rohschwefels erstreckt sich auf folgende Punkte:

1. Asche wird bestimmt durch Verbrennung von etwa 10 g Schwefel in einem gewogenen Porzellan- oder Platinschälchen und Wägen des Rückstandes. Wenn der Rohschwefel Kohle enthält, ist unmittelbar nach dem Vertreiben des Schwefels der Brenner zu entfernen, da andernfalls verbrannte Kohle als Schwefel gerechnet wird.

2. Feuchtigkeit. Bei nicht gepulvertem Rohschwefel ist es oft nicht nötig, diese zu bestimmen. Es kann aber bei Verfälschung durch absichtliche Benetzung oder auch bei zufälligem Eindringen von Regen nötig werden, ist jedoch immer mißlich, da es kaum möglich ist, eine in dieser Beziehung wirklichen Durchschnitt darstellende Probe zu erhalten, und noch weniger möglich, diese ohne Verlust an Feuchtigkeit so weit zu zerkleinern, als es für die Bestimmung im Laboratorium nötig ist. Jedenfalls muß man recht schnell arbeiten, nur ganz gröblich zerkleinern und mindestens 100 g zur Bestimmung verwenden. Bei gemahlenem Schwefel kann man natürlich viel leichter ein auch kleineres Durchschnittsmuster entnehmen. Nach Fresenius und Beck (vgl. S. 685) soll man das Trocknen nur kurze Zeit und nicht über 70° vornehmen.

F. B. Carpenter (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 832; 1902) fand bei mexikanischem Schwefel Schwierigkeiten in der Bestimmung von Wasser und Schwefel infolge von Gipsgehalt. Er bestimmt daher die Feuchtigkeit im Vakuum über Schwefelsäure. Eine Probe wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von Gips befreit, der Rückstand getrocknet und gewogen und der Schwefel darin durch Verbrennen oder durch Lösen in Schwefelkohlenstoff (s. u.) bestimmt.

3. Bituminöse Stoffe. Schon die Mißfärbung des Schwefels zeigt irgend größere Mengen davon an. Bei gewöhnlichem Handelsschwefel kommt selten so viel davon vor, daß eine Bestimmung davon nötig ist, aber Schwefel aus Gasreinigungsmasse erscheint dadurch manchmal ganz schwarz.

H. Fresenius und Beck (vgl. S. 685), vertreiben den Schwefel durch Verdampfen bei wenig über 200°, wägen den Rückstand, äschern ein, wägen wieder und sehen als organische Substanz den Unterschied zwischen den beiden Wägungen an. Peratoner (Chem. Zentralbl. 1909, II, 479) bestimmt das Bitumen unter Anwendung der Methode von Carius (Oxydation mit starker Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr).

4. Arsen kann in sehr kleinen Mengen zuweilen im sizilianischen, in größeren Mengen im Solfatarenschwefel (vgl. S. 684) und namentlich sowohl in japanischen, als auch in dem aus Schwefelkies und aus Sodarückständen gewonnenen vorkommen, und zwar in zwei Formen, als Schwefelarsen, As_2S_3, und als Arsentrioxyd, As_2O_3; ausnahmsweise auch als Calcium- oder Eisenarsenit. Schwefel nach dem Verfahren von Chance-Claus aus Sodarückständen gewonnen ist arsenfrei.

Zur qualitativen Prüfung auf Arsen wird nach der Methode Hager-Kramer (Pharm. Zentralbl. 1884, 265 und 443) 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Ammoniak und 2 ccm Wasser durchgeschüttelt, nach

$^1/_2$ Stunde auf ein Filter gebracht und das Filtrat in einem Reagensglase mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt. Alsdann stellt man einen Streifen blanken Messingbleches hinein und erhitzt auf 60—100°, worauf bei Gegenwart von Arsen sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Überzug auf dem Blech entsteht.

Das Sulfid und Oxyd des Arsens kann man durch Digestion des Schwefels mit verdünntem Ammoniak bei 70—80° ausziehen; sie bleiben dann beim Verdunsten der Lösung zurück. (Durch Löslichkeit von Schwefel im warmen Ammoniak soll nach H. S. Davis und M. D. Davis, Chem. Zentralbl. 1920, IV, 160 eine Fehlerquelle resultieren, von der die Methode von Gutzeit [s. u.] frei sei.) Besser schlägt man aus dieser das Arsen nach Übersättigen mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nieder (das als solches vorhandene As_2S_3 fällt natürlich auch ohne Anwendung von H_2S aus). Am besten bestimmt man nach Schäppi (Chem. Ind. 4, 409; 1881) das Arsen in der ammoniakalischen Lösung durch genaues Neutralisieren mit Salpetersäure, Verdünnen und Titrieren mit $n/_{10}$-Silbernitrat; als Indicator dient neutrales Kaliumchromat, das nach Ausfällung des Arsens durch einen Tropfen der Lösung braun gefärbt wird. 1 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$ entspricht 0,0041 g As_2S_3.

Die arsenigsauren Salze (die in Schwefel, der aus Leblanc-Soda-Rückständen wiedergewonnen wurde, vorhanden sein können), findet man im Rückstand vom Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff; man muß diesen Rückstand mit Königswasser digerieren und in gewöhnlicher Art auf Arsen prüfen, wie es bei „Schwefelsäure" näher angegeben ist.

Brand (Zeitschr. f. ges. Brauwesen 31, 33; 1908) empfiehlt für Arsenbestimmung im Schwefel die Gutzeitsche Methode in folgender Ausführung: Man digeriert 5 g feingepulverten Schwefels mit 25 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 3) eine Viertelstunde, filtriert, wäscht mit wenig Wasser nach, verdampft zur Trockne, übergießt den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet in einer Porzellanschale ein, löst in 8—10 ccm reiner verdünnter Schwefelsäure, gießt in ein größeres Reagensglas, in dem sich einige Stückchen reines Zink befinden, bringt in den oberen Teil des Röhrchens einen losen Pfropfen von Baumwolle und legt auf die Öffnung des Röhrchens ein Stück Filtrierpapier, das mit einem Tropfen einer sehr konzentrierten Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtet ist. Die befeuchtete Stelle färbt sich je nach der Menge des vorhandenen Arsens mehr oder minder rasch citronengelb und wird auf Zusatz von Wasser schwarz.

5. Selen (s. a. Schwefelkies, S. 725) kommt besonders in japanischem Schwefel vor und kann nachgewiesen werden durch Oxydation des Schwefels, am besten durch Verpuffen mit Salpeter; die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt, welche das Selen als rotes Pulver ausfällt.

In Amerika prüft man nach Reed (Chem. Ztg. 21, Rep. 252; 1897) wie folgt auf Selen. Man kocht 0,5 g des Schwefels mit einer Lösung von 0,5 g Cyankalium in 5 ccm Wasser, filtriert und säuert das Filtrat

mit Salzsäure an; nach einstündigem Stehen soll keine rote Färbung von Selen entstehen. Eine schwach gelbliche, durch Persulfocyansäure veranlaßte Färbung schadet nichts. Noch empfindlicher ist die Probe, wenn man 1 g Schwefel mit 2 g Cyankalium eine Stunde lang kocht, nochmals 0,5 g Cyankalium zusetzt und wieder $^1/_2$ Stunde kocht. Natürlich wird dabei etwa vorhandenes Eisen mit dem Rhodankalium reagieren.

Zur quantitativen Bestimmung oxydiert Smith (Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1214) den feingepulverten Schwefel mit Brom, kocht die wässerige Lösung auf und fällt das Selen nach Entfärbung mit Sulfitlösung durch Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure. Freies Jod wird durch Sulfitzusatz entfernt und das Selen nach Filtration über einen Goochtiegel bei 100° getrocknet.

6. Eisen. Nach Haßlinger (Monatsh. f. Chem. **24**, 729; 1903; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 151) hinterlassen alle im Handel befindlichen Schwefelsorten bei der Destillation einen nicht flüchtigen, schwarzen Rückstand, der aus Eisencarbid bzw. einer Mischung dieses Körpers mit Kohlenstoff besteht. Dunkle Schwefelsorten enthalten Schwefeleisen, braunes Eisenoxyd und durch Eisensalze braun gefärbten Ton.

7. Direkte Bestimmung des Schwefels (Macagno, Chem. News **43**, 192; 1881 und Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 194; 1897).

Man löst 50 g des feingepulverten Rohschwefels durch Digestion mit 200 g Schwefelkohlenstoff in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur und bestimmt die Temperatur t und das spezifische Gewicht der Lösung = s, welches vermittels folgender Formel (gültig bis 25° C) auf das spezifische Gewicht bei 15° = S reduziert wird: $S = s + 0{,}0014\ (t - 15^0)$.

Aus der Zahl S ermittelt man mittels der folgenden Tabelle XVIII (S. 692) den Prozentgehalt der Lösung an Schwefel, welcher, mit 4 multipliziert, den Prozentgehalt des Rohschwefels an Reinschwefel angibt.

Levi (Chem. Zentralbl. **1915**, II, 362) gibt genauere Vorschriften für die Bestimmung des freien Schwefels mittels Salpetersäure und Brom und Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Wentzel (Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, 78; 1918) oxydiert ihn mit rauchender Salpetersäure. Berger (Compt. rend. **143**, 1160; 1906) bestimmt ihn durch Übergießen von 0,1—0,2 g der zu untersuchenden Substanz mit 10 ccm rauchender Salpetersäure und Zusatz von 0,5—1 g Kaliumbromid. Nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Male mit Salzsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und mit Bariumchlorid gefällt. Bruno (ref. Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1911; 1910) löst den freien Schwefel durch Kochen in Natronlauge, oxydiert mit Bromwasser, säuert an und fällt mit Bariumchlorid. Wolff (Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, 128; 1918) oxydiert den Schwefel durch vorsichtiges Erhitzen mit Kaliumnitrat und Soda, bringt hiernach zum Schmelzen und fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Bariumchlorid.

Tabelle XVIII.

Spezifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit den entsprechenden Gewichtsmengen Schwefel, welche von je 100 Gewichtsteilen reinem Schwefelkohlenstoff bei 15° C (bezogen auf Wasser von 4° C) gelöst werden.

Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S
1,2708	0,0	1,2999	6,4	1,3263	12,8	1,3507	19,2
1,2717	0,2	1,3007	6,6	1,3271	13,0	1,3514	19,4
1,2726	0,4	1,3016	6,8	1,3279	13,2	1,3521	19,6
1,2736	0,6	1,3024	7,0	1,3287	13,4	1,3529	19,8
1,2745	0,8	1,3032	7,2	1,3295	13,6	1,3536	20,0
1,2754	1,0	1,3041	7,4	1,3303	13,8	1,3543	20,2
1,2763	1,2	1,3050	7,6	1,3311	14,0	1,3550	20,4
1,2772	1,4	1,3058	7,8	1,3319	14,2	1,3557	20,6
1,2782	1,6	1,3066	8,0	1,3326	14,4	1,3564	20,8
1,2791	1,8	1,3074	8,2	1,3334	14,6	1,3571	21,0
1,2800	2,0	1,3083	8,4	1,3342	14,8	1,3577	21,2
1,2809	2,2	1,3091	8,6	1,3350	15,0	1,3584	21,4
1,2819	2,4	1,3100	8,8	1,3357	15,2	1,3591	21,6
1,2828	2,6	1,3108	9,0	1,3365	15,4	1,3598	21,8
1,2838	2,8	1,3116	9,2	1,3373	15,6	1,3605	22,0
1,2847	3,0	1,3125	9,4	1,3380	15,8	1,3612	22,2
1,2856	3,2	1,3133	9,6	1,3388	16,0	1,3619	22,4
1,2866	3,4	1,3142	9,8	1,3396	16,2	1,3626	22,6
1,2875	3,6	1,3150	10,0	1,3403	16,4	1,3633	22,8
1,2885	3,8	1,3158	10,2	1,3411	16,6	1,3640	23,0
1,2894	4,0	1,3166	10,4	1,3418	16,8	1,3646	23,2
1,2903	4,2	1,3174	10,6	1,3426	17,0	1,3653	23,4
1,2912	4,4	1,3182	10,8	1,3433	17,2	1,3660	23,6
1,2920	4,6	1,3190	11,0	1,3441	17,4	1,3677	23,8
1,2929	4,8	1,3199	11,2	1,3448	17,6	1,3674	24,0
1,2938	5,0	1,3207	11,4	1,3456	17,8	1,3681	24,2
1,2947	5,2	1,3215	11,6	1,3463	18,0	1,3688	24,4
1,2956	5,4	1,3223	11,8	1,3470	18,2	1,3695	24,6
1,2964	5,6	1,3231	12,0	1,3478	18,4	1,3702	24,8
1,2973	5,8	1,3239	12,2	1,3485	18,6	1,3709	25,0
1,2982	6,0	1,3247	12,4	1,3492	18,8		
1,2990	6,2	1,3255	12,6	1,3500	19,0		

8. Verunreinigungen oder Verfälschungen des Schwefels. Ceruti (Chem. Zentralbl. **1904**, II, 615) bestimmt die Verunreinigungen bzw. Verfälschungen des Schwefels dadurch, daß er 1—2 g des zu untersuchenden Schwefels, die sich in einem bei 100° getrockneten und dann gewogenen Filter befinden, mit 50 ccm Anilin, das auf 120—130° erhitzt ist, übergießt. Das Filter wird nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° wieder gewogen; die Gewichtszunahme entspricht der Menge der Verunreinigungen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, nach dem Erkalten filtriert, der Niederschlag auf dem gewogenen Filter gewaschen, bei 100° (besser aber wegen der Flüchtigkeit des Schwefels über Schwefelsäure im Vakuum) getrocknet. Über Bestimmung kleiner Ölgehalte vgl. Bushnell und Clark (Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 204).

Anhangsweise möge hier auch die Untersuchung des raffinierten Schwefels besprochen werden.

Der Stangenschwefel ist meist so gut wie chemisch rein; untersuchen kann man ihn auf Aschengehalt, Arsen, Selen (nach S. 689 und 690).

Schwefelblumen sind nicht ganz so rein, namentlich enthalten sie, wenn nicht besonders ausgewaschen, freie Säure, nämlich schweflige Säure, Schwefelsäure, auch Thioschwefelsäure, auf die man nach bekannten Methoden prüft. Die Anwesenheit von Säure ist bei der Verwendung für Feuerwerkssätze durchaus auszuschließen. Nach Janda (Fischers Jahresber. 1897, 421) betrug der Glührückstand im Mittel von 30 Proben 0,063%; das Maximum war 0,283. Er untersuchte auch die Löslichkeit in kochender Ätznatronlauge von 1,2 spezifischem Gewicht, die im Mittel 98,04% betrug; Maximum 99,99%, Minimum 88%; einmal nur 68%.

Nach Domergue (Chem.-Ztg. 29, Rep. 19; 1905) sollten nur jene Produkte als „Schwefelblumen" bezeichnet werden, welche im frischen Zustande wenigstens 33% im Schwefelkohlenstoff Unlösliches enthalten, das nach Collin (ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1911; 1910) beim Lagern bis auf 12% heruntergehen kann. Proben mit weniger als 12% Unlösliches enthalten wahrscheinlich gemahlenen Schwefel (s. a. Fonzes-Diacon, Chem. Zentralbl. 1917, I, 529).

II. Gasschwefel.

Die gebrauchte Gasreinigungsmasse der Leuchtgasfabriken[1]), welche oft über 50% freien Schwefel enthält, wird zunächst durch Auswaschen mit Wasser von den Ammoniaksalzen und darauf durch besondere Behandlung von den Cyanverbindungen befreit. Der nun verbleibende Rückstand ist ein wertvolles Material für die Erzeugung von Schwefeldioxyd. Er besteht im wesentlichen aus freiem Schwefel und Eisenoxyd, ist aber durch Sägespäne, teerige Stoffe usw. verunreinigt und enthält auch wechselnde Mengen von Kalk usw., welche bei der Verbrennung einen Teil des Schwefels zurückhalten; daher wendet man eine Methode an, welche nur auf den gewinnbaren Teil des Schwefels Rücksicht nimmt (Zulkowsky, Dingl. Journ. 241, 52; 1881). Man verbrennt den Gasschwefel mit Hilfe von platiniertem Asbest, leitet die Gase in eine Lösung von Ätzkali und unterbromigsaurem Kali und bestimmt die dort kondensierte bzw. gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Bariumchlorid.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungsrohr (Fig. 2), welches bei *a* verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen, nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* kommt eine 20—25 cm lange Schicht platinierter Asbest, 7—10 cm davor ein Porzellanschiffchen mit ca. 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei *k* wird mit einem Sauerstoffgasometer in

[1]) Die Untersuchung dieser Masse auf alle ihre wichtigeren Bestandteile wird im 3. Bande behandelt.

Verbindung gesetzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Röhren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes Ätzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen läßt und auf 1 l verdünnt. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* soll damit befeuchtet werden.

Man erhitzt zuerst den Teil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rotglut, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet; darauf das Schiffchen von der Rechten zur Linken hin, schließlich bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muß viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, daß SO_2 unabsorbiert entweichen könnte. So lange sich bei *h* ein Beschlag zeigt, muß man ihn mit einem Bunsen-Brenner in die Vorlage treiben; wenn dies aufhört, ist der Versuch beendet, was ca. 1 Stunde dauern wird. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus

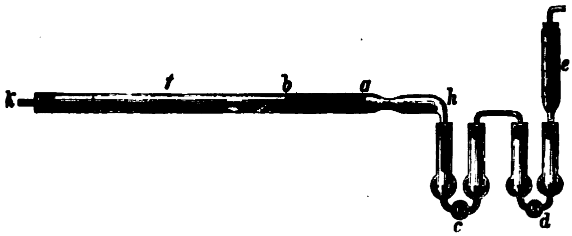


Fig. 2. Schwefelbestimmung nach Zulkowsky.

und gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt. Sämtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, um das Ätzkali und unterbromigsaure Kali zu zersetzen, erhitzt, nötigenfalls konzentriert, und die Schwefelsäure aus kochender Lösung mit heißer Bariumchloridlösung gefällt.

Dieses Verfahren läßt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; hier muß man jedoch den platinierten Asbest weglassen und nimmt deshalb ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr.

Statt durch Kaliumhypobromitlösung kann man die Absorption sehr zweckmäßig durch Wasserstoffsuperoxyd vornehmen und in diesem Falle die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Titrieren mit Natron oder Natriumcarbonat ersetzen, wobei man die schon vorher vorhandene Acidität des Wasserstoffsuperoxyds in Abrechnung bringt. Bei Anwendung des von Merck in den Handel gebrachten reinen, neutralen Wasserstoffsuperoxyds fällt dies weg. Dies geht viel schneller als Zulkowskys Methode und überhebt der Aufgabe, absolut schwefelsäurefreies Ätzkali zu verwenden. Die Reaktion ist einfach: $H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$.

Ähnliche Verfahren, allerdings fast immer zur Analyse des verwertbaren Schwefels in Kiesen usw. sind auch vielfach von anderer Seite vorgeschlagen worden, vgl. S. 703.

Dennstedt (Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., S. 87) empfiehlt sein Verbrennungsverfahren zur Schwefelbestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse, das dem später zu beschreibenden Verfahren des gleichen Autors zur Analyse von Pyriten (S. 704) analog ist. Der Schwefel muß durch vorsichtiges Erhitzen herausdestilliert werden, ehe man die Masse durchglüht. Bei Bestimmung des Gesamtschwefels wird der Rückstand mit Salzsäure oder Sodalösung ausgekocht und darin die Schwefelsäure nach der Oxydation mit Brom mittels Bariumchlorid bestimmt. Getrennt davon bestimmt man die Hauptmenge des Schwefels, der durch Absorption der Röstgase mit Bleioxyd oder Soda erhalten wird.

Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 48, 977; 1905) schlägt zur Schwefelbestimmung in Gasreinigungsmasse ein Verfahren vor, das dem vom gleichen Verfasser für die Schwefelbestimmung in Kohle nachgebildet ist. 1 g der Probe (im Originalzustand oder lufttrocken) wird in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche von $5^1/_2$ Liter Inhalt, in welche man 25—50 ccm Normalnatronlauge gegeben hatte, verbrannt. Zu diesem Zwecke wird die Substanz in ein Asbestnäpfchen gegeben, das man sich durch Formen einer nassen runden Asbestscheibe von ca. 35 mm Durchmesser bereitet hat. Als Halter dient ein dicker Kupferdraht, dessen eines Ende in den Gummistopfen gesteckt ist, welcher später zum Verschluß der Sauerstoffflasche dient, während das herabhängende Ende zu einer Schleife und rechtwinklig umgebogen ist, so daß das Asbestschälchen darauf gestellt und mit dünnen Platinösen festgebunden werden kann. Man leitet die Verbrennung ein, indem man ein Stückchen glimmenden Zündschwammes oder einen Baumwollfaden, den man anzündet, in die zu verbrennende Probe wie ein Kerzchen einsteckt und nun in die Sauerstoffflasche bringt und den Gummistopfen eindrückt. Sollte die Probe wegen zu geringen Schwefelgehaltes nicht Feuer fangen, dann übergießt man sie mit etwas Glycerin. Nach vollzogener Verbrennung wartet man $^1/_2$ Stunde behufs Absorption der Verbrennungsgase, gibt dann zur Oxydation des Sulfits zum Inhalt der Flasche 1 ccm starkes neutrales Mercksches Wasserstoffsuperoxyd (30 Gew.-Proz.) und titriert nach dem Vermischen den Laugenüberschuß direkt in der Flasche mit Normalsäure und Methylorange zurück. 1 ccm der verbrauchten Lauge entspricht 1,603 (log = 0,20493) $^0/_0$ Schwefel.

III. Schwefelkies (und andere Kiese)[1].

Der Schwefelkies kommt dem Analytiker meist in versiegelten, kontradiktorisch nach den S. 10 ff. angeführten Regeln gezogenen Durchschnittsmustern von 200—300 g zu.

---

[1]) Über Bewertung vgl. Paul (Metall und Erz, 15 [N. F. 6], 371; 1918).

Die wichtigste Bestimmung darin ist natürlich die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel. Außerdem werden noch die Feuchtigkeit, seltener Kupfer, Arsen, Zink und kohlensaure Erden bestimmt. Die vollständige Analyse der Pyrite wird nur äußerst selten und dann wohl nur bei dem erstmaligen Bezuge dieses Rohmaterials vorgenommen.

1. Feuchtigkeit. Man trocknet den grobgepulverten Kies bei 105°, bis das Gewicht konstant bleibt. Für die folgenden Proben wird nicht getrockneter Kies, sondern das fein gepulverte und in gut verschlossener Flasche aufbewahrte Durchschnittsmuster direkt verwendet.

Die Analysenresultate werden auf den trockenen Kies berechnet, zu welchem Zwecke eine besondere Wasserbestimmung für das Durchschnittsmuster vorgenommen wird.

2. Schwefel [1]. Es kommt zunächst darauf an, ob man den Gesamtschwefel oder den durch Königswasser aufschließbaren oder endlich den durch Erhitzen im Luftstrome austreibbaren Schwefel bestimmen will. Im ersteren Falle erhält man auch den Schwefel des etwa vorhandenen Schwerspats und Bleiglanzes, welcher für die Erzeugung von schwefliger Säure nutzlos ist. Aus diesem Grunde, dann aber auch wegen der sicheren und schnellen Arbeit und wegen der Vermeidung des (die Platintiegel sehr angreifenden) Schmelzens wird fast allgemein die nasse Aufschließung vorgezogen in der ihr durch Lunge gegebenen

[1] In den letzten Jahren ist über die gravimetrische Analyse von Schwefelkies bzw. die Fällung von Sulfat-Ion mit Bariumsalzen eine größere Anzahl von Arbeiten erschienen, von denen die wichtigsten hervorgehoben sein sollen: Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 913, 949; 1904; **18**, 449, 1656; 1905; **19**, 1854; 1906; Lunge und Stierlin, ebenda, **18**, 1921; 1905; Hintz und Weber, Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 31; 1906; H. S. Pattinson, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 7; 1905; J. Pattinson und Dunn, ebenda **24**, 10; 1905; Silberberger, Ber. **36**, 2755; 1903; Monatsh. f. Chem. **25**, 220; 1904; Dennstedt, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1134; 1905; Dennstedt und Haßler, ebenda **18**, 1563; 1903; 1905; **19**, 1668; 1906; Gyzander, Chem. News **93**, 213; 1906; Vilstrup, Chem.-Ztg. **34**, 350; 1910. Über die störenden Einflüsse von Säuren und Salzen bei der Bariumsulfatfällung sei verwiesen auf die Abhandlungen von Jannasch und Richards, Journ. f. prakt. Chem. (2) **39**, 321; 1889; Lunge, ebenda **40**, 236; 1889 und Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 473; 1889; Richards und Parker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 413; 1895; Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 425; 1892; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 949; 1904; Silberberger (s. o.); Hintz und Weber (s. o.); Lunge und Stierlin (s. o.); Hulett und Duschak, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 196; 1904; Graham, Journ. Franklin-Instit. **159**, 441; 1905; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 354; Folin, Journ. of Biolog. Chem. **1**, 131; 1906; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 872; Ruppin, Chem.-Ztg. **33**, 17; 1909 und **34**, 1201; 1910; Sacher, ebenda **33**, 218, 941; 1909; Creighton, Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 53; 1909; Van't Kruijs, Zeitschr. f. anal. Chem. **49**, 393; 1910; Huybrechts, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 2137; II, 1165; Allen und Johnston, ebenda II, 414; Johnston und Adams, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 639; Järvinen, ebenda **1912**, I, 526; Gooch und Hill, Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 397; 1913; Donau, Monatsh. f. Chem. **34**, 553; 1913; Turner, Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1470; Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 159; 1920 und frühere Arbeiten; Karaoglanow, Zeitschr. f. anal. Chem. **56**, 417, 487, 561; 1917; **57**, 77, 113, 160; 1918; Moore, Chem. Zentralbl. **1918**, II, 865; Kolthoff und Vogelenzang, Chem. Zentralbl. **1919**, II, 717; Koelsch, Chem. Ztg. **43**, 117; 1919; Weiser und Sherrik, ref. Zeitschr. f. anal. Chem. **59**, 17; 1920.

Form, welche durch das „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie“ den Rang einer maßgebenden Schiedsmethode erhalten hat und beim Ankauf und Verkauf allgemein angewendet wird.

Die dritte Klasse von Methoden, bei der der austreibbare Schwefel bestimmt wird, fällt mit den bei Gasschwefel (S. 693) beschriebenen Verfahren zusammen; sie wird bei Schwefelkies nicht häufig angewendet.

Zur Vorbereitung jeder Art von Aufschließung dient feinstes Pulverisieren im Stahl- und darauf im Achatmörser (nicht in Porzellanmörsern, welche dabei ganz merkliche Mengen von Substanz an das Muster abgeben) und Beuteln des gesamten Musters, ohne Rückstand abzuscheiden, durch feinste Müllergaze.

Nasse Aufschließung und Bariumchloridfällung nach Lunge. Das von Lunge (Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 419; 1881; Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 473; 1889), Hintz und Weber (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 31; 1906), H. S. Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 7; 1905), Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1921; 1905) ausgebildete Verfahren der Schwefelkiesanalyse durch nasse Aufschließung ist folgendes:

Man behandelt etwa 0,5 g des feinstgepulverten und gebeutelten Kieses mit ca. 10 ccm einer Mischung von 3 Volum Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht und 1 Volum rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen), unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung (vgl. S. 35). In seltenen Ausnahmefällen wird etwas freier Schwefel ausgeschieden, den man durch vorsichtigen Zusatz einer Messerspitze von chlorsaurem Kali zur Oxydation bringen kann. Man verdampft im Wasserbad zur Trockne, wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen), erwärmt den Rückstand mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure, bis alles außer der Gangart in Lösung gegangen ist, setzt ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser zu, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht heiß aus. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann neben Kieselsäure und Silicaten auch die Sulfate von Barium, Blei, möglicherweise auch Calcium enthalten, deren Schwefelsäuregehalt, weil völlig unnütz, absichtlich vernachlässigt wird. Bei geringeren Mengen von Rückstand braucht man ihn gar nicht abzufiltrieren und schreitet sofort zur Fällung mit Ammoniak.

Das Filtrat mit den Waschwässern wird zur Entfernung des Eisens mit Ammoniak (spez. Gew. 0,91) neutralisiert, noch 5 ccm dieser Ammoniakflüssigkeit im Überschuß zugesetzt und die Flüssigkeit 10—15 Minuten auf 60—70° erwärmt, aber nicht zum Kochen erhitzt; sie muß noch immer ganz deutlich nach NH_3 riechen (andernfalls enthält der Niederschlag etwas basisches Ferrisulfat). Das Eisenhydroxyd wird nun abfiltriert und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit ($^1/_2$ bis 1 Stunde) beendigen, wenn man folgende Vorsichtsmaßregeln anwendet: 1. Heißes Filtrieren und Auswaschen auf dem Filter mit heißem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage in der Weise, daß der ganze Niederschlag jedesmal mittels der

Spritzflasche gründlich aufgerührt wird (bei Dekantieren würde zuviel Waschwasser entstehen). 2. Anwendung eines hinreichend dichten, aber schnell filtrierenden Papieres. 3. Anwendung von genau richtig konstruierten Trichtern im Winkel von 60°, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird.

Man wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Bariumchlorid auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. In irgend zweifelhaften Fällen ist es rätlich, sich später von der völligen Abwesenheit basischer Sulfate zu überzeugen, indem man den Eisenhydroxydniederschlag trocknet, mit etwas reiner Soda schmilzt und die wässerige Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure prüft [1]). Filtrat und Waschwasser zusammen sollten das Volum von 300 ccm nicht übersteigen und sind andernfalls durch Abdampfen zu konzentrieren. Man neutralisiert mit reiner Salzsäure bis zur Rötung von Methylorange, setzt noch 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt zum vollen Kochen, entfernt die Lampe und gießt eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Bariumchlorid [2]) schnell in einem Gusse hinzu (hierdurch entsteht allerdings ein kleiner Fehler durch Mitreißen von Bariumchlorid in den Niederschlag, der aber den entgegengesetzten Fehler des Mitreißens von Ammonsulfat und der nicht völligen Unlöslichkeit des Bariumsulfats in der sauren und salmiakhaltigen Flüssigkeit gerade kompensiert, s. später). Bei einer 10%igen $BaCl_2$-Lösung wird man auf $^1/_2$ g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen, die man in einem mit Marke versehenen Reagierzylinder abmißt und gleich darin erhitzt. Ein größerer Überschuß von $BaCl_2$ muß vermieden werden, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen. Nach dem Fällen läßt man $^1/_2$ Stunde stehen, worauf die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll und sofort noch heiß behandelt werden kann, ohne daß man, wie früher vorgeschrieben, erst einige Stunden zu warten braucht. Das Klare wird möglichst gut durch ein Filter [3]) oder einem Gooch-Neubauer-Tiegel (S. 41) dekantiert und 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach 2—3 Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und dekantiert werden kann.

[1]) Hunderte von Kontrollproben der im Texte beschriebenen Art haben gezeigt, daß selbst Anfänger nach den oben gegebenen Anweisungen fast immer schwefelsäurefreies Eisenhydroxyd erhalten, und bei Geübteren ist dies stets der Fall. Küster und Thiel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 97; 1899; ferner **22**, 424; 1900), die irrigerweise annehmen, daß man das Eisenhydroxyd nicht vollständig durch Auswaschen von Schwefelsäure befreien könne, schlagen statt dessen vor, die Fällung mit Bariumchlorid ohne Abfiltrieren des Eisenhydroxyds vorzunehmen und das letztere nachträglich durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure aufzulösen; oder aber durch Zusatz größerer Mengen von Ammoniumoxalat die Fällung des Eisens überhaupt zu verhindern. Beide Methoden erfordern viel mehr Zeit als die im Text beschriebene, ohne irgend einen Gewinn an Genauigkeit (vgl. Lunge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 454; 1899; Herting, Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 274; 1899; auch Chem. Ztg. **23**, 768; 1899; Koelsch, ebenda **40**, 174; 1916 und **43**, 117; 1919); Dittler, Chem. Zentralbl. **1917**, II, 671.

[2]) Nach J. Pattinson und Dunn (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 10; 1905) enthält das im Handel als reines Bariumchlorid verkaufte Produkt häufig lösliche Schwefelverbindungen.

[3]) Über schwarze Filter s. S. 39.

Man wiederholt das Übergießen mit siedendem Wasser und Dekantieren 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und glüht ihn. Er soll völlig weiß sein und nicht zusammenbacken. Man verbrennt entweder das vom Niederschlag getrennte Filter in der Platinspirale, oder Niederschlag mit Filter zusammen feucht im Platintiegel. Im letzteren Falle muß man das entstandene BaS durch mäßiges Glühen im schief liegenden Tiegel in $BaSO_4$ umwandeln [1]). 1 Teil $BaSO_4$ ist = 0,1373 (log = 0,13780 — 1) Teile Schwefel.

Bei einiger Übung wird das Gesamtvolum der Flüssigkeit bis zur Fällung mit Bariumchlorid nicht 300 ccm übersteigen, so daß Eindampfen vor der Fällung nicht erforderlich ist. Muß man dies doch ausführen, so geschehe es im Wasserbad oder sonstwie in der Art, daß die schwefelhaltigen Flammengase die Flüssigkeit nicht verunreinigen können, z. B. auf einer Asbest- oder Aluminiumplatte.

In manchen Fabriken [2]) wird nach dem Unlöslichmachen der Kieselsäure der trockene Rückstand mit 1 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und nur 25—30 ccm siedend heißem Wasser aufgenommen, kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und mit 20 ccm 10%igem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit ca. 100 ccm heißem Wasser ausgewaschen, hierauf in das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, mit Wasser zurückgespült und etwa anhaftendes Eisenoxydhydrat vom Filter durch Auftropfenlassen von heißer Salzsäure (1 : 1) und Nachspülen mit heißem Wasser in Lösung gebracht. Der Inhalt des Becherglases wird mit wenig HCl (1 : 1) versetzt, bis zu vollständiger Lösung erwärmt, neuerdings zum Sieden erhitzt, nochmals mit 20 ccm 10%iger Ammoniaklösung gefällt und das Filtrat der ersten Ammoniakfällung zugefügt. Nach dem Auswaschen soll das Filtrat ca. 350 ccm betragen. Die Fällung des Bariumsulfats wird wie bei der oben beschriebenen Lungeschen Methode, aber unter Zusatz von etwas Filterbrei (vgl. S. 38) vorgenommen. Durch das Fällen des Eisenoxydhydrates in konzentrierter Lösung erhält man einen körnigen, sehr leicht filtrierbaren Niederschlag.

Andere Methoden zur Entfernung des Eisens beschreiben Heidenreich (Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 233; 1899) und Herting und Lehnhardt (Chem. Ztg. 23, 768; 1899).

Die Ausfällung des Eisens (als Ferrisalz vorhanden) geschieht, weil dieses sonst eine Bariumeisensulfatverbindung (resp. eine feste Lösung von Eisensalz in Bariumsulfat) in den Barytniederschlag bringt, die beim Glühen einen Teil der Schwefelsäure abgibt. Der hierdurch entstehende Fehler kann bei der Pyritanalyse höchstens ½ %

[1]) De Koninck (Chem. Zentralbl. 1907, I, 1458) und Pellet (ebenda 1907, II, 183) befürworten die nasse Veraschung des Filters bei niederer Temperatur im offenen Tiegel und stärkeres Erhitzen des Niederschlags nach vollzogener Veraschung. Die Befürchtung Truchots (Chem. Zentralbl. 1907, II, 634), wonach eine Reduktion zu Bariumsulfid eintreten könnte, ist grundlos. Im übrigen ließe sich dieses durch Befeuchten mit Salpeterschwefelsäure und Abrauchen dieser in Bariumsulfat überführen.

[2]) Privatmitteilung von Herrn Dr. Rüsberg-Mannheim.

betragen, wird aber durch Ausfällung des Ferri-Ions nach S. 697 beseitigt.

Wird aber das Ferri-Ion zum Ferroion reduziert, so kann das Bariumsulfat ohne Eisenabtrennung eisenfrei erhalten werden.

Gyzander (Chem. News 93, 213; 1906) sowie Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 282; 1917) reduzieren nach dem Aufschließen des Pyrits und Eindampfen mit Salzsäure das Eisenoxydsalz mit salzsaurem Hydroxylamin bis zur Farblosigkeit, also zur Ferrostufe, filtrieren, waschen mit heißem Wasser und fällen heiß mit Bariumchlorid. Huybrechts (Chem. Zentralbl. 1910, I, 2137) reduziert mit alkalisch gemachtem Hydroxylaminchlorhydrat (s. auch S. 713).

Fehlerquellen der Bariumchloridmethode. Durch die S. 696 Fußnote 1 zitierten Untersuchungen ist erwiesen worden, daß bei Gegenwart der Salze von Ammonium, Kalium und Natrium eine beträchtliche Löslichkeitssteigerung von Bariumsulfat eintritt, daß aber nebenher auch die Sulfate dieser Basen, entweder durch Adsorption, Bildung fester Lösungen oder Komplexsalzbildung in den Bariumsulfatniederschlag eingehen,wodurch die Wägung stets zu niedrige Resultate für Schwefel ergibt. Andererseits erfolgt durch Okklusion, Bildung von festen Lösungen oder durch Komplexsalzbildung ein Mitreißen von Bariumchlorid durch den entstehenden Bariumsulfatniederschlag, wobei der Betrag des mitgerissenen Bariumchlorids um so größer ist, je schneller die Fällung erfolgt. Dieser Umstand, allein berücksichtigt, würde ein zu hohes Resultat für Schwefel bedingen. Die verschiedenen Fehler werden aber so gut wie vollständig gegeneinander kompensiert, wenn die Fällung des Bariumsulfatniederschlages nicht durch langsamen Zusatz, sondern nach Hintz und Weber, wie oben (S. 698) angegeben, in einem Gusse bewirkt wird. Man kompensiert die beiden Fehlerquellen durch diese Arbeitsweise, und man erhält schon bei der Wägung des rohen Bariumsulfatniederschlages ohne alle Korrektionen annähernd richtige Resultate.

Diese Vorschrift des Zusatzes von Bariumchlorid in einem Gusse ist nach Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1921; 1905; s. dagegen die Angaben von Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 443; 1900; 36, 85; 1903 und Silberberger, l. c.) auch bei der Analyse von stark zinkhaltigen Pyriten sehr gut anwendbar und führt zu genauen Resultaten. Auch bei der Analyse stark kupferhaltiger Pyrite hält das nach Lunge gefällte Eisenhydroxyd kein basisches Ferrisulfat zurück.

Nach Ruppin (Chem. Ztg. 33, 17; 1909) solle man richtige Werte für Schwefel und chlorbariumfreie Bariumsulfatniederschläge erhalten, wenn man die Fällung mit Bariumchlorid in natriumbicarbonatalkalischer Lösung vornehme und nachträglich ansäure.

Nach Donau (Monatsh. f. Chem. 34, 553; 1913) lassen sich die beim Fällen des Bariumsulfats mitgerissenen Salze nach schwachem Glühen des $BaSO_4$ schon durch ganz wenig Waschwasser entfernen. L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 159; 1920, daselbst Literaturangaben über frühere Arbeiten des Autors) hat die Bedingungen der

Bariumsulfatfällung genau untersucht und kommt zu folgenden Vorschriften:

1. Fällung aus neutraler Lösung. Man erhitzt die Lösung eben bis zum Aufkochen und fügt tropfenweise Bariumchloridlösung in mäßigem Überschuß hinzu. Der Niederschlag besteht aus wasserhaltigem, reinem Bariumsulfat.

a) Der Niederschlag wird auf einem Papierfilter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht; der Rückstand wird mit 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure benetzt und nochmals geglüht. Eine Verbesserung kommt nicht zur Anwendung. Natürlich kann das Sammeln und Wägen des Niederschlages auch in einem Goóchtiegel erfolgen.

b) Das Ergebnis ist genauer, wenn man das Gewicht des getrockneten Niederschlages bestimmt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Wattebausch, wäscht aus und trocknet bei 132°. Die gewogene Niederschlagsmenge wird um 0,68% verkleinert in Rechnung gestellt. Noch genauer ist das Ergebnis, wenn man den größten Teil des getrockneten Niederschlages in einen Platintiegel überführt und den Glühverlust unmittelbar bestimmt.

2. Fällung aus schwach saurer Lösung. Zu 100 ccm neutraler Lösung werden 2,25 ccm $n/_{10}$-Salzsäure gegeben und wie bei 1. gefällt. Geseiht wird durch einen Wattebausch. Der ausgewaschene Niederschlag wird bei 132° getrocknet. Bei der Berechnung zählt der Niederschlag als reines Bariumsulfat. Mit diesem Verfahren läßt sich am leichtesten eine ganz genaue (auf $\pm$ 0,1% richtige) Schwefelsäurebestimmung ausführen. Man wird also dieses Verfahren anwenden, wenn nicht besondere Umstände ein stärkeres Ansäuern erfordern.

3. Fällung aus stärker saurer Lösung. Man nimmt auf 100 ccm Lösung 5 ccm Normalsalzsäure und fällt wie bei 1. Den Niederschlag sammelt man auf einem Papierfilter. Wird der ausgewaschene, bei 132° getrocknete Niederschlag gewogen, so vergrößert man das Ergebnis um 0,46%, wird er geglüht, so vergrößert man um 0,86%.

4. Fällung aus 10%iger Salzsäure. Nach dem Fällen aus der heißen Lösung wird die Flüssigkeit eingetrocknet, der Niederschlag ausgelaugt, auf ein Papierfilter gesammelt, das Gewicht des geglühten Niederschlages bestimmt und um 1,5% vergrößert.

Verfahren 1 und 2 empfehlen sich nach Winkler dann, wenn die Lösung Ammon-, Kalium-, Natrium- oder Magnesiumsulfat, oder außerdem noch die Chloride oder Borate dieser Metalle enthält.

Verfahren 3 kommt in Gegenwart von Zink, Cadmium, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Aluminium, Ferroeisen, Kobalt oder Nickel zur Anwendung.

Verfahren 4 benutzt man, wenn neben Schwefelsäure Calcium, Chrom oder Phosphorsäure zugegen ist.

Andere Aufschließungsmethoden. Weniger empfehlenswert als die oben beschriebene Art der Aufschließung von Schwefelkies, weil dabei leicht Schwefelabscheidung eintritt, ist die Anwendung von

rauchender Salpetersäure oder von Salzsäure und chlorsaurem Kali (Noaillon, Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 351; 1897, empfiehlt chlorsaures Natron) oder von mit Brom gesättigter Salzsäure. Schäfer (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 145; 1906) beschreibt die Aufschließung des Pyrits im Chlorstrome nach Rose.

Von den trockenen Aufschließungsmethoden ist vielleicht die genaueste, aber etwas langwierige, diejenige von Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 335; 1877), die nach S. 696 nicht den „nutzbaren", sondern den Gesamtschwefel ergibt. Man schmilzt 0,5 g Kies mit 10 g eines Gemisches von 2 Teilen Soda und 1 Teil Kaliumnitrat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt aus der Lösung das Blei durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalösung, filtriert, wäscht heiß aus, säuert die vereinigten Lösungen mit Salzsäure an, dampft zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt mit Bariumchlorid und reinigt schließlich das geglühte Bariumsulfat durch Auskochen mit Salzsäure. (Dieses sehr umständliche Verfahren ist in dem Freseniusschen Laboratorium selbst mit dem oben S. 697 angegebenen vertauscht worden.)

Die anderen trockenen Verfahren dienen meist nur zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden (s. u.) oder zu vorläufigen Proben von Schwefelkies oder auch zur Analyse von eigentlichen Kupferkiesen, für die die nasse Methode weniger gut ist, während die letztere für die nur ca. 4% Kupfer haltenden spanischen Kiese immer noch die beste ist. In Freiberg schmilzt man 1 g Kiespulver mit 2 g Soda und 2 g Salpeter im rotglühenden Muffelofen, löst in heißem Wasser, filtriert in überschüssige Salzsäure hinein und titriert mit Bariumchloridlösung nach Wildensteins Methode (s. u.). Böckmann bringt 0,5 g des Kieses mit 25 g einer Mischung von 6 Teilen Natriumcarbonat und 1 Teil Kaliumchlorat unter allmählicher Erhitzung bis zum Schmelzen, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr auftritt, laugt aus und fällt mit Bariumchlorid. Nach Treadwell ist diese Methode der von Fresenius gleichwertig. Sie wird wohl immer nur für den Schwefelgehalt der Abbrände benutzt (vgl. bei diesen).

Nach Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 25; 1906) kann man Pyrite nach der später bei der Analyse von Zinkblende (s. d.) genauer zu beschreibenden Methode für orientierende Analysen hinlänglich genau und rasch untersuchen, indem man 0,3207 g Pyrit mit 2,000 g Natriumbicarbonat, 2 g Kaliumchlorat und 2—3 g Eisenoxyd im Nickeltiegel allmählich erhitzt und nach dem Auslaugen und Zusatz neutraler Kochsalzlösung das unverbrauchte Natriumcarbonat mit Salzsäure und Methylorange zurücktitriert. Ohne Zusatz von Kaliumchlorat werden viel zu niedrige Resultate erhalten.

Die beste trockene Aufschließungsmethode scheint diejenige mit Natriumsuperoxyd zu sein, die z. B. von Hempel, Höhnel und Glaser (Chem. Ztg. 18, 1448; 1894) empfohlen wird. List (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 414; 1903) empfiehlt folgende Vereinfachung einer von Fournier angegebenen Arbeitsweise. Man mischt 0,5 g feinst-

gepulverten Kies (oder Abbrand) innig mit 5—6 g gepulvertem Natriumsuperoxyd in einem schmiedeeisernen Tiegel (die sog. Dillinger-Tiegel, zu beziehen durch Ströhlein u. Co., Düsseldorf) sind hiezu besonders geeignet), den man bedeckt und mit der Bunsenflamme leicht erhitzt. Bald beginnt die Reaktion, die in einer Minute beendigt ist. Sowie die Masse geschmolzen ist, entfernt man die Flamme, taucht den Tiegel in 150—200 ccm erwärmtes Wasser, worauf sich die Schmelze sofort löst, spült den Tiegel ab, neutralisiert annähernd mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure, filtriert von dem unlöslich gebliebenen Eisenoxyd ab, wäscht dieses nach der von Lunge gegebenen Vorschrift (S. 698) aus und fällt das Bariumsulfat ebenso wie dort. Bei Abwesenheit der Sulfate von Blei oder alkalischen Erden stimmt nach List das Resultat mit Lunges nasser Methode. Der billige Eisentiegel hält über 50 Schmelzen aus.

Parr (Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 764; 1908) führt die Schwefelbestimmung mit Natriumsuperoxyd in der Parrschen Bombe (S. 443) aus, indem er 0,25 g Pyrit mit einer Mischung von 10 g Natriumsuperoxyd, 0,5 g Kaliumchlorat und 0,5 g Benzoesäure oxydiert und die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt.

Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. 4, 329, 724; 1885) erhitzt mit Natriumbicarbonat und Magnesia und bestimmt die entstehende Schwefelsäure durch Gewichtsanalyse. Fahlberg und Iles (Ber. 11, 1187; 1878) schmelzen im Silbertiegel mit großem Überschuß von Kalihydrat.

Ebaugh und Sprague (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1475; 1907) erhitzen zur Schwefelbestimmung in Pyrit, Speise, Flugstaub 0,5 g der Substanz mit so viel eines innigen Gemenges aus 1 Teil trockener Soda und 4 Teilen Zinkoxyd, daß mindestens doppelt soviel Soda vorhanden ist, als der vorhandene Schwefel zur Bildung von Natriumsulfat erfordern würde. Die in einer Porzellanschale befindliche und mit dem Reagens bedeckte Mischung wird in einer Muffel 15—20 Minuten zur Rotglut erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, aufgekocht, filtriert und nach dem Filtrieren und Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Die in Lunges Laboratorium durchgeführte Nachprüfung ergab für Pyrit stets zu niedrige Zahlen für Schwefel, hingegen ist diese Methode empfehlenswert für Schwefelbestimmung in Kiesabbränden.

Warunis (Ber. 45, 869; 1912; s. a. Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 270; 1911) schließt mit einem Gemisch von 4 Teilen wasserfreier Soda und 3 Teilen Kupferoxyd bei Rotglut auf.

Von den trockenen Methoden, welche die Bestimmung des nutzbaren Schwefels bezwecken, d. h. dessen, der beim Rösten in SO_2 umgesetzt wird, ist diejenige von Zulkowsky schon bei Gasschwefel beschrieben worden (S. 693). Schon früher waren ähnliche Methoden vorgeschlagen worden von Mixter (Amer. Chem. Journ. 2, 396; 1880), Brügelmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 32; 1873), Sauer (15, 75; 1876); später von Jannasch (Journ. prakt. Chem. [2], 40, 239; 1889 und 41, 566; 1890).

Eine der Methode von Zulkowsky ähnliche Bestimmungsmethode ist von Dennstedt und Haßler (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1134, 1562; 1905 und 19, 1668; 1906) angegeben worden, die sich durch Verwendung von festen Absorptionsmitteln für das gebildete Schwefeltrioxyd charakterisiert. Der feingepulverte Pyrit wird in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr, nach Heczko (Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 748; 1911 und 51, 1; 1912) vorteilhaft aus Quarzglas bestehend, mit doppelter Sauerstoffzuführung (s. Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 517; 1906) bis an die schon glühende Platinlocke herausgeschoben und nun im lebhaften Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennung ist bei doppelter Sauerstoffzuführung in einer halben Stunde beendet. Die Absorption der Oxyde des Schwefels geschieht durch vier mit Bleisuperoxyd[1]) oder weit besser mit calcinierter Soda gefüllte Schiffchen, die auf 300°, bei Soda bis 400° erhitzt werden. Am Ende des Apparates legt man etwas verdünnte Sodalösung vor, um die Stärke des Gasstromes beobachten zu können.

Nachdem der Schwefel verbrannt ist, glüht man den Rückstand noch einmal kräftig durch, trotzdem bleiben in ihm noch 0,2—0,4% Schwefel zurück. Der Rückstand wird mit Salzsäure extrahiert, aus der Lösung wie bei Lunge (S. 697) das Eisen entfernt und mit der Hauptmenge der übrigen Lösung vereinigt. Diese erhält man folgendermaßen: Hat man Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel verwendet, so schüttet man den Inhalt der Schiffchen in einen Meßzylinder von 200 ccm, erwärmt die leeren Schiffchen mehrere Male in Reagensgläsern mit 5%iger Sodalösung und gibt die Flüssigkeit in den Zylinder. Man füllt auf 200 ccm auf, schüttelt kräftig um und filtriert einen aliquoten Teil, etwa 190 ccm, ab. Der Rückstand im Verbrennungsschiffchen wird in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak gefällt, ebenfalls in einen Meßzylinder filtriert, das „Spülwasser", womit man unbedingt das Verbrennungs- und Einsatzrohr ausgespült hat, hinzugefügt, umgeschüttelt und das Volumen abgelesen. (Quarzrohre halten nach Heczko (s. o.) nur ganz minimale Mengen Schwefelsäure zurück und brauchen deshalb nicht nachgespült werden.) Von dieser Lösung wird zu der Sodalösung (190 ccm) die proportional entsprechende Menge hinzugegeben, mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt.

Benutzt man zur Absorption calcinierte Soda, so braucht der Inhalt der Schiffchen nur in Wasser gelöst zu werden. Mit dieser Lösung wird die Sodalösung vereinigt, welche zum Auskochen des Rückstandes verwendet wurde. Nur wenn der Pyrit bleihaltig ist, muß der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht werden, weil man sonst den an Blei gebundenen Schwefel als nutzbaren Schwefel finden würde. Diese Methoden werden für Schwefelkies wenig in der Praxis angewendet, haben aber ihren Nutzen für gemischte Kiese u. dgl.

Eine andere Klasse von Methoden beruht auf der Reduktion des FeS_2 zu FeS, welches dann durch Salzsäure zersetzt wird, wobei man

---

[1]) Auch aus renommierten Fabriken bezogene Präparate sind oft schwefelsäurehaltig.

den entweichenden Schwefelwasserstoff in Jodlösung leitet und durch Rücktitrierung derselben bestimmt. Solche Methoden werden beschrieben von Gröger (Dingl. pol. Journ. 248, 53; 1883), Treadwell (Ber. 24, 1937; 1891; 25, 2377; 1892), Eliasberg (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 240; 1889), Zehetmayr (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1359; 1910; Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 186; 1911), Nickel (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1560; 1910).

Zur Ausführung der Methode werden 0,3—0,5 g des feinst gepulverten Pyrits mit ca. 3 g von durch Reduktion im Wasserstoff hergestelltem Eisenpulver[1]) (Ferrum reductum) mittels eines Platindrahtes gemischt, die Mischung in ein ca. 6—7 cm langes Reagensrohr von 7—8 mm lichter Weite eingebracht und mit etwas Eisenpulver überdeckt. Man bohrt mit dem Mischdraht einen Kanal längs der Glaswand und erhitzt das Reagensglas kurze Zeit (ca. 10 Minuten) bis zur schwachen Rotglut. Nach Treadwell geschieht dies in einer Kohlendioxydatmosphäre. Das noch heiße Reagensrohr wird in ein mit ca. 20—30 ccm Wasser beschicktes Zersetzungskölbchen geworfen und das gebildete Schwefeleisen mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure zuerst in der Kälte, dann in der Hitze vollständig zersetzt. Der entstandene Schwefelwasserstoff wird durch Kochen übergetrieben und das Destillat mit $n/_{10}$-Jodlösung (mit reiner Essigsäure angesäuert) und Stärkelösung titriert. 1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung entspricht 0,001603 (log = 0,20493 — 3) g Schwefel. Der entbundene Schwefelwasserstoff kann zweckmäßigerweise nach dem Vorschlage von Pinsl (Chem. Ztg. 42, 269; 1918) durch Einleiten des Gases in eine hohe Absorptionsschicht von 5%iger Natronlauge gebunden werden. Man verwendet Reagensgläser von ca. 19 cm Höhe und 20 mm lichter Weite, die mit der Lauge gefüllt sind. Nach beendeter Absorption wird mit überschüssiger $n/_{10}$-Jodlösung versetzt, und zwar, um Umhüllungserscheinungen durch den gefällten Schwefel (vgl. Zehetmayr, l. c.) zu vermeiden, indem man zur mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuerten Jodlösung die Sulfidlösung in einem Gusse zusetzt, umrührt und das Reagensglas mehrmals nachspült. Der Schwefel scheidet sich dann stets in fein verteilter Form ohne jede Hautbildung ab. Das überschüssige Jod wird mit Thiosulfat und Stärkelösung zurücktitriert. Der Schwefelwasserstoff kann aber auch zu Schwefelsäure oxydiert und diese mittels Bariumchlorid bestimmt werden, wie dies bei der Methode von Haßreidter und von Zuylen (s. u.) beschrieben ist.

Haßreidter und P. van Zuylen (Bull. Soc. chim. de Belgique 18, 413; 1904, Chem. Zentralbl. 1905, I, 1433) verwenden folgende Methode, die zur Bestimmung von Sulfiden bei Gegenwart von Eisenoxyd und Sulfaten brauchbar sein soll. Die feingepulverte Substanz wird zur Überführung der Ferri- in die Ferrostufe mit Zinnchlorürsalzsäure behandelt. Dies geschieht in einem Kolben, der einerseits mit einem Kohlendioxydapparat, andererseits mit einem mit Bromsalzsäure gefüllten Zehnkugelrohr in Verbindung steht, in dem man die Substanz

[1]) Der im Eisenpulver vorhandene Schwefel ist durch Versuch zu ermitteln und vom gefundenen Gesamtschwefel abzuziehen.

mit Salzsäure bei Gegenwart von Zinnpulver oder dünnen Zinngranalien versetzt und erhitzt. Man kocht den Inhalt des Kolbens, der mit einem vertikalen Kühler versehen ist, 15—30 Minuten, leitet die entstandenen Gase mittels des Kohlendioxydstromes in das Zehnkugelrohr, sammelt dessen Inhalt in ein Becherglas, erhitzt zur vollständigen Austreibung des Broms und fällt mit Bariumchlorid. Scheidet sich im Zehnkugelrohr freier Schwefel aus, so oxydiert man ihn in der Kälte mit Brom und Kaliumchlorat zu Schwefelsäure. Die Gegenwart von Kupfer ist unschädlich.

Ähnlich ist die von Harding (Ber. **24**, 2085; 1891; s. a. Ber. **25**, 2377; 1892) beschriebene Ausführung der Zinnchlorürmethode (s. a. Treadwell, Quant. Analyse **1921**, 316).

Bartsch (Chem. Ztg. **43**, 33; 1919) entwickelt den Pyritschwefel als Schwefelwasserstoff durch Behandlung des Kieses mit Quecksilber und Bromwasserstoffsäure (chlorfrei, spez. Gew. 1,49). In einen Frankeschen Entwicklungskolben (Stahl u. Eisen **1898**, 326) werden Quecksilber und 0,25 g feingepulverter Kies eingebracht, die Luft durch Kohlendioxyd entfernt, dann Bromwasserstoffsäure (50 ccm) eingebracht, vorsichtig, ohne daß Sieden eintritt, erwärmt und nach erfolgter Lösung des Kieses kurz aufgekocht und 15 Minuten lang Kohlendioxyd eingeleitet. Die Absorption wird durch eine Lösung von 25 g Cadmiumacetat und 200 ccm Essigsäure auf 1 l gelöst bewirkt. Nach beendigter Absorption wird mit 50,00 ccm Jodlösung (19,788 g resublimiertes Jod + 40 g Kaliumjodid auf 1 l gelöst) versetzt und mit Thiosulfatlösung (38,69 g auf 1000 ccm gelöst) zurücktitriert. Bei 0,25 g Einwage entspricht je 1 ccm verbrauchter Jodlösung 1% Sulfidschwefel. Die Absorption des H_2S in 20%iger Natronlauge ergibt nach Bartsch unzuverlässige Werte.

Die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure erfolgt für alle genaueren Zwecke durch Fällung mit Bariumchlorid auf gewichtsanalytischem Wege (S. 698).

Fällung des Schwefels als Strontiumsulfat. Silberberger (Ber. **36**, 2755, 4259; 1903; Monatsh. f. Chem. **25**, 220; 1904) fällt die Schwefelsäure durch Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung, wodurch chlor- und eisenfreie Niederschläge erhalten werden sollen, weshalb er die Methode namentlich für Pyritanalysen empfiehlt an Stelle der sonst üblichen. Die Nachprüfung dieser Methode durch Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 913, 949; 1904) und der Mitglieder der 9. Unterkommission der Internationalen Analysenkommission (s. Lunge, ebenda **18**, 449; 1905) hat ergeben, daß die Methode von Silberberger zu verwerfen sei. Als Übelstände dieser Methode sind zu bezeichnen: Trübes Durchgehen der Waschflüssigkeiten, äußerst langsames Filtrieren, unangenehmes Verhalten des Strontiumsulfats beim Glühen, großer Verbrauch an Alkohol. Strontiumsulfat zeigt nach Järvinen (Chem. Zentralbl. **1912**, I, 526) zumindest gleich starke Okklusionserscheinungen als Bariumsulfat (s. a. Kolthoff und Vogelenzang, Chem. Zentralbl. **1919**, II, 719 und L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, 80; 1918).

Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure. Die bei der Oxydation des Pyritschwefels mit Salpetersäure und Brom entstehende freie Schwefelsäure titriert Craig (ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 151; 1918) mit Normalalkali. Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure durch Einführung der Maßanalyse zu beschleunigen, aber die letztere erreicht (trotz der gegenteiligen Behauptung von Teschemacher und Smith, Chem. News 24, 61, 66; 1871; vgl. auch ebenda S. 140) durchaus nicht die Genauigkeit der Gewichtsanalyse [1]), und auch die Zeitersparnis ist, wenn nicht viele Bestimmungen nebeneinander vorgenommen werden müssen, keine erhebliche. Es seien hier die wichtigeren maßanalytischen Methoden für Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure im Zusammenhange aufgeführt, obgleich sie gerade bei der Schwefelkiesanalyse am wenigsten am Platze sind.

Wildenstein (Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 432; 1862; vgl. Phillips, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 151; 1918; Bucherer, Zeitschr. f. anal. Chem. 59, 297; 1920) titriert mit Normalchlorbarium und ermittelt den Endpunkt durch Prüfung einer kleinen abfiltrierten Probe, am besten gegen einen schwarzen Hintergrund mit Durchleuchtung durch einen grellen Lichtstrahl, ob noch nach Zusatz von weiterer $n/_{10}$-BaCl-Lösung eine Trübung entsteht. (Über die hierzu verwendete Vorrichtung s. 5. Aufl. dieses Werkes S. 279.)

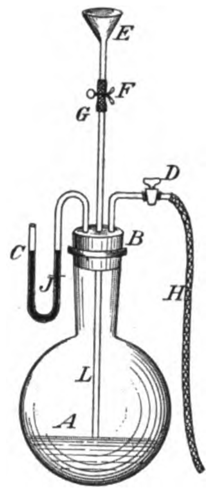


Fig. 3. Schwefelsäurebestimmungskolben nach Tarugi und Bianchi.

Tarugi und Bianchi (Gaz. chim. ital. 36, I, 347; 1906; Chem. Zentralbl. 1906, II, 708) beschreiben ein rasch auszuführendes Verfahren zur Bestimmung der Sulfate und der Bariumsalze. Es beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man ein Sulfat mittels Bariumchlorid fällt und dann die trübe Flüssigkeit mittels eines geeigneten Druckes durch ein Rohr von engem Durchmesser aufsteigen läßt, fast sofort eine Klärung der Flüssigkeit eintritt, so daß man eine Probe entnehmen und mit $BaCl_2$ prüfen kann.

Die Analyse wird in dem Apparate (Fig. 3) durchgeführt. Der Kolben *A* (Inhalt ca. 300 ccm) ist durch einen Pfropfen *B* verschlossen, durch den ein U-Rohr *C*, als Quecksilbermanometer dienend, ein etwa 30 ccm fassendes Glasrohr *L* mit einem inneren Durchmesser von 5 mm und ein Glasrohr mit Hahn *D* und Gummischlauch *H* zum Saugen, geführt sind. Das Rohr *L* bleibt wenigstens 2 cm vom Boden des Kolben *A* entfernt und ist etwa 5 cm über *B* mittels Gummischlauch *G* und

[1]) Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat ist allerdings keineswegs eine der genauesten analytischen Operationen und kann trotz aller Kautelen Fehler bis zu $^1/_{500}$ des Betrages ergeben, also das Mehrfache wie z. B. bei der Chlorionbestimmung als AgCl.

Klemme *F* mit einem möglichst gleichkalibrigen Trichter *E* verbunden. Man versetzt nun die mit HCl oder HNO_3 angesäuerte Lösung des Sulfats in *A* durch *E* aus einer graduierten Bürette mit $n/_{10}$-Bariumchloridlösung, wäscht mit Wasser nach, so daß *L* in die Flüssigkeit taucht, läßt mittels des Gummischlauches *H* die Flüssigkeit in *L* bis wenigstens nach *F* ansteigen, saugt dann etwas Luft durch und mischt auf diese Weise gut. Man erhitzt dann bei geschlossenem Hahne *D* und Klemme *F* die Flüssigkeit auf 60—70°, wobei das Manometer *C* den entstandenen Druck anzeigt. Wenn derselbe genügt, die Flüssigkeit in *L* aufsteigen zu lassen, öffnet man allmählich *F* und schließt wieder, wenn die Flüssigkeit bis nahe an *G* herangekommen ist. Nach einigen Augenblicken zeigt sich die Flüssigkeit im Rohre *L* in einer Zone von 2—3 cm ganz klar. Man läßt von dieser klaren Flüssigkeit 2—3 ccm in den Trichter *E* treten, stellt mittels *D* im Kolben wieder Gleichgewicht her und prüft die klare Flüssigkeit mit einem Tropfen titrierter Bariumchloridlösung, ob die Fällung vollständig ist. Bei eintretender Trübung verfährt man unter Zusatz von $BaCl_2$-Lösung wie vorher. Lang und Allen (Journ. Chem. Soc. **91**, 1370; 1907) beschreiben das gleiche Verfahren.

Wilsing (Chem. Ind. **9**, 25; 1886) setzt zu der mittels Phenolphthalein genau neutralisierten Lösung eines Sulfates, die in einer Porzellanschale kocht, eine 4⁰/₀ige $BaCl_2$-Lösung von bekanntem Gehalt sowie etwas Phenolphthalein und titriert mit 2⁰/₀iger Sodalösung auf Rot. Die verbrauchte Soda ist das Maß für den verbrauchten Überschuß an Bariumchlorid.

Über ähnliche Methoden von Carl Mohr u. a. vgl. Mohr-Classen, 7. Aufl., S. 150 und 151, Knöfler, ebenda S. 154 (Liebigs Ann. **230**, 360; 1885); Mohnhaupt (Chem. Ztg. **28**, 1125; 1904); Blacher und Koerber (ebenda **29**, 722; 1905).

Wildenstein (Zeitschr. f. anal. Chem. **1**, 323; 1862) fällt die schwefelsaure Lösung mit Bariumchlorid und titriert den Überschuß, wenn die Lösung neutral ist, direkt, wenn sie sauer ist, nach vorherigem Zusatze von kohlensäurefreiem Ammoniak bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales Kaliumchromat zurück. Sobald letzteres mit einem Tropfen im Überschuß ist, zeigt die dadurch bedingte Gelbfärbung den Endpunkt an.

Marboutin und Moulinié (Chem. Zentralbl. **1898**, I, 218) beschreiben ein ähnliches Verfahren, das genau äquivalente Lösungen von $BaCl_2$ und K_2CrO_4 erfordert. Man fällt die Schwefelsäure in saurer Lösung durch überschüssiges Bariumchlorid, schlägt das nicht verbundene $BaCl_2$ durch überschüssige Lösung von Kaliumchromat nieder und mißt den Überschuß des letzteren durch Arsen- und Jodlösung. Fast genau dasselbe empfehlen Telle (ebenda S. 793) und Scholtz (Arch. der Pharm. **243**, 667; 1905, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 498), sowie Callan, Henderson und Barton (Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 159). Letztere ermitteln den Chromatüberschuß mittels Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier und Ansäuern mit sehr verdünnter HCl. Nach Scholtz ist die ursprüngliche Methode von Wildenstein (s. o.) deshalb ungenau, weil zwischen $BaSO_4$ und K_2CrO_4 eine umkehrbare Re-

aktion nach: $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$ stattfindet. Entzieht man aber das Bariumsulfat der Einwirkung des Kaliumchromats, dann werden die Resultate einwandfrei. Die Lösung des Sulfats wird in einem 150 ccm-Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, die heiße Lösung mit 50 ccm Bariumchloridlösung (8,144 g $BaCl_2 . 2\,H_2O$ im Liter) versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad gestellt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. (Bei den Filtrationen sind die zuerst durch das Filter laufenden Tropfen wegen stattgefundener Adsorption wegzuschütten.) Vom Filtrat pipettiert man 100 ccm ab, versetzt sie mit 50 ccm Kaliumchromatlösung (6,480 g $KrCrO_4$ im Liter), filtriert wiederum durch ein trockenes Filter, hebt 100 ccm des Filtrates ab, gibt 10 ccm 10%ige Jodkaliumlösung und 10 ccm 15%ige Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod durch $n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurück. Der Gehalt der ursprünglichen Lösung an SO_4 berechnet sich nach der Formel: $g\ SO_4 = (2{,}25\ a - 25) \times 0{,}0032$, wobei a die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung bezeichnet.

Andrews (Amer. Chem. Journ. 11, 567; 1888; 32, 467; 1905; Chem.-Ztg. 13, Rep. 39; 1889; Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1269; 1905; s. a. Reuter, Chem. Ztg. 22, 357; 1898) fällt in einer annähernd neutralen kochenden Lösung die Sulfate (mit höchstens 2% SO_3) durch einen Überschuß einer trichloressigsauren (Salzsäure wird allmählich von Chromsäure oxydiert) Lösung von Bariumchromat; den Überschuß des Fällungsmittels nimmt man im Kochen durch Zusatz von Ammoniak oder Kreide fort, filtriert, wäscht heiß aus, kühlt das Filtrat (welches das dem angewendeten Sulfat entsprechende Alkalichromat enthält) ab, setzt konzentrierte Salzsäure hinzu, dann Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Wenn Eisen-, Nickel- oder Zinksalze anwesend sind, darf man nicht mit Kreide neutralisieren, da sonst unlösliche Chromate entstehen und zu wenig Schwefelsäure gefunden wird. In solchen Fällen muß mit Ammonialk neutralisiert werden.

Holliger (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 438; 1909; Zeitschr. f. anal. Chem. 49, 84; 1910) hat die Methode von Andrews modifiziert und gibt folgenden Arbeitsgang an, der sich durch Genauigkeit der Resultate und Schnelligkeit der Ausführung kennzeichnet: Man bereitet sich nach Bruhns (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 573; 1906) eine wässerige Aufschlämmung von Bariumchromat, indem man 19,44 g Kaliumchromat und 24,44 g Bariumchlorid in je 500 ccm Wasser löst und siedend vereinigt. Nach dreimaligem Auswaschen wird eine Aufschlämmung von reinem Bariumchromat erhalten, die auf 500 ccm aufgefüllt wird (1 ccm enthält 0,05 g $BaCrO_4$). Von dieser Emulsion nimmt man je nach dem zu bestimmenden Schwefelsäuregehalt 5—10 ccm oder mehr, verdünnt mit 50—100 ccm Wasser, setzt 1 ccm konzentrierter Salzsäure zu und fügt die Lösung der ungefähr neutralen kochenden Lösung des Sulfates zu (Carbonate waren früher durch Kochen mit Säure zersetzt worden). Man erhält einige Minuten im Kochen, setzt 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung, dann Ammoniak bis zum deutlichen

Vorwalten zu, kocht dessen Überschuß rasch weg, läßt absetzen und filtriert in einen verschließbaren Erlenmeyerkolben. Man wäscht den Niederschlag mit wenig (50—70 ccm) heißem Wasser aus, kühlt das Filtrat in fließendem Wasser, setzt 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 20%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert nach längerem Stehen mit Thiosulfatlösung. 1 ccm $n/_{10}$-Thiosulfat entspricht 0,001069 g Schwefel resp. 0,00327 g Schwefelsäure. Kalksalze beeinflussen die Genauigkeit und sind vorher zu entfernen, ebenso wie Brom durch Kochen der sauren und Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen der alkalischen Lösung. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Alkalinitrat und Salmiak ergeben sich zu tiefe Werte.

Für die Bestimmung gebundener Schwefelsäure besonders in Kalisalzen gibt Roemer (Zeitschr. f. anal. Chem. **49**, 490; 1910) eine ähnliche Modifikation der Methode von Andrews an.

Großmann (Chem. News **41**, 114; 1880; Ber. **13**, 824; 1880) und Martin (Chem. Zentralbl. **1914**, I, 424) setzen die neutrale Lösung der Sulfate mit Barythydrat um, fällen den Überschuß von Baryt durch Einleiten von Kohlendioxyd in die mit Phenolphthalein versetzte Lösung bis zur Entfärbung, filtrieren, waschen mit warmem Wasser und titrieren mit Normalsäure und Methylorange aus.

Nikaido (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 774; 1902) fällt das Sulfat in alkoholischer Lösung mit $n/_{10}$-Bleinitrat unter Anwendung von Jodkalium als Indicator. Die Methode ist nur in bestimmten Fällen anwendbar.

Über andere Bestimmungsmethoden mittels Bleinitrat und Kaliumchromat vgl. man Oddo und Beretta (Chem. Zentralbl. **1909**, II, 933), mittels Bleiacetat und Ammonmolybdat vgl. man Finch, Chem.-Ztg. **36**, 782; 1912.

Riegler (Zeitschr. f. anal. Chem. **41**, 17; 1902) fällt das Sulfat mit einer bekannten Menge Bariumchlorid, behandelt mit Jodsäurelösung, filtriert das Bariumjodat ab und bestimmt zur Ermittlung des Bariums im Azotometer den daraus durch Zusatz von Hydrazinsulfat entwickelten Stickstoff.

Benzidin-Methode. Interessant sind die auf die Anwendung des Benzidins, das von Vaubel (Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 821; 1896) dafür zuerst in Aussicht genommen wurde, gegründeten Methoden[1]). Wolf J. Müller (Ber. **35**, 1587; 1902) hat gefunden, daß man gebundene Schwefelsäure durch in ziemlich großem Überschusse zugesetztes Benzidinchlorhydrat quantitativ ausfällen kann, dessen Überschuß man dann direkt mit Alkalien zurücktitrieren kann, weil das

[1]) Über die Bestimmung von Schwefelsäure mit Benzidin siehe Couturier (Dissertation Tübingen 1897); W. Müller (Ber. **35**, 1587; 1902; Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 653, 1017; 1903); Müller und Dürkes (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 477; 1903); Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 617, 818; 1903; **19**, 331; 1906); v. Knorre (Chem. Ind. **28**, 2; 1905; Chem. Ztg. **34**, 405; 1910); Friedheim und Nydegger (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 11; 1907); Huber (Chem. Ztg. **29**, 1227; 1905); Järvinen (Chem. Zentralbl. **1912**, I, 526).

Benzidin eine sehr schwache Base, also das salzsaure Salz sehr stark hydrolytisch dissoziiert ist und das HCl darin durch Phenolphthalein wie freies HCl angezeigt wird. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$R_2SO_4 + C_{12}H_8(NH_2)_2\,2\,HCl = 2\,RCl + C_{12}H_8(NH_2)_2\,.\,H_2SO_4.$$

Man verwendet eine Lösung von ca. 30 g Benzidinchlorhydrat im Liter, deren Titer gegen Barytwasser oder Natronlauge [1]) mit Normalsäure und Phenolphthalein festgestellt worden ist. Die Umsetzung geschieht in einem 250 ccm-Kolben in der Wärme, da das ausgeschiedene Sulfat in der Kälte etwas Chlorhydrat mitreißt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, hält einige Minuten heiß, wobei man bei Gegenwart flüchtiger Säuren den Kolben verschließt, kühlt schnell ab, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrats das überschüssige Chlorhydrat durch Titrieren mit Alkalilauge und Phenolphthalein.

Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 617 und 818; 1903) hat diese Methode in folgender Weise abgeändert. Man verreibt 40 g Benzidin mit 40 ccm Wasser, wäscht mit ca. $^3/_4$ Liter Wasser in einen Literkolben, setzt 50 ccm konzentrierte Salzsäure zu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, worauf sich nach kurzem alles oder fast alles zu einer braunen Flüssigkeit löst, filtriert nötigenfalls und verdünnt auf das Zwanzigfache. Von diesem Reagens verwendet man 150 ccm zur Fällung von 0,1 g H_2SO_4. Man läßt die Lösung des zu untersuchenden Sulfats unter Umschwenken in die Benzidinlösung einfließen und bringt das Ganze nach der in kurzem eingetretenen Abscheidung des Benzidinsulfats auf ein Saugfilter, bestehend aus einem 200 ccm-Trichter mit Wittscher Filterplatte von 40 mm oberem Durchmesser, auf die man zwei feuchte Filter von 46 mm Durchmesser legt, deren vorstehende Ränder man nach dem Ansaugen mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem Wulst zusammendrückt, worauf sie vollständig dicht halten. Man spült den im Fällungsgefäß haftenden Niederschlag mit einem Teile des klaren Filtrats nach und wäscht in dem Augenblicke, wo der letzte Tropfen Mutterlauge im Saugfilter verschwindet, mit 5—10 ccm Wasser (nicht mehr!) nach, was man noch einmal wiederholt. Bei diesem Verfahren, also Auswaschen mit dem Minimum von Wasser, fällt der von W. J. Müller (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 653; 1903) wegen der Löslichkeit des Benzidinsulfats im Waschwasser erhobene Vorwurf vollständig weg. Man nimmt dann den Trichter aus der Filterflasche, legt ein 50—60 cm weites Uhrglas hinein, stülpt ihn um, stößt mit einem Glasstabe die Filtrierplatte mit dem Niederschlag in das Uhrglas, nimmt die Platte fort, wirft das Filter in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit 30 mm weiter Mündung, spült Uhrglas und Trichter mit nicht über 25 ccm Wasser nach, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt kräftig, bis ein gleichmäßiger Brei von Papierfasern und Niederschlag ohne alle Bröckelchen von Benzidinsulfat entsteht. Man erwärmt nun auf 50°, setzt Phenolphthalein zu und titriert mit $n/_{10}$-Natronlauge aus, wobei

[1]) Man vermeide letztere in diesem Falle; vgl. S. 141.

man schließlich zum Kochen erhitzen muß, um den Einfluß der in den Flüssigkeiten enthaltenen Kohlensäure auf den Indicator aufzuheben. Ein etwaiger Überschuß von Natronlauge kann mit Normalsäure zurücktitriert werden. Auf diesem Wege kann man die Schwefelsäure im freien Zustande oder in Kupfer-, Ferro-, Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Aluminium- und Chromoxydsalzen bestimmen, jedoch nicht in Ferrisalzen; bei diesen muß man also das Eisen nach S. 697 ausfällen. Störend wirken auch Strontium-, Blei-, Chromi- und Chromationen. Auch in manchen anderen Fällen, z. B. bei Anwesenheit von manchen organischen Substanzen, versagt die Methode. Eine ähnliche Arbeitsweise beschreibt Järvinen (Chem. Zentralbl. **1912**, I, 527).

Übrigens könnte man auch bei Gegenwart von Eisen, wenn nicht mehr als 1 Atom S auf 1 Atom Fe vorhanden ist, die Benzidinmethode anwenden, wenn man (was zuerst von Schlötter vorgeschlagen wurde) das Ferrisalz durch Hydrazin zu Ferrosalz reduziert, wozu Raschig eine verdünnte Lösung von salzsaurem Hydrazin benutzt; man kocht 5 Minuten lang mit nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gewichtsteilen Hydrazinchlorhydrat auf 2 Gewichtsteile Eisen. v. Knorre (Chem. Ind. 28, 2; 1905) erhielt mit Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel dann brauchbare Zahlen, wenn der Schwefel abfiltriert wurde. Ebenso kann man bei Anwesenheit von wenig Ferrisalz, wie bei der Pyritanalyse, durch Zusatz von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat zur Benzidinlösung die Einwirkung des Ferrisalzes auf Benzidin völlig vermeiden. Nach Friedheim und Nydegger (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 9; 1907) ist die Reduktion des Ferrieisens in allen den Fällen nicht notwendig, wo pro Atom Eisen ein oder mehrere Atome Schwefel vorhanden sind. Ferner werden mit der Benzidinmethode nur dann brauchbare Resultate erhalten, wenn pro Mol. H_2SO_4 nicht mehr als 10 Mol. HCl, 15 Mol. HNO_3, 20 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Alkalisalze und 1—2 Mol. Ferrieisen vorhanden sind. Nach diesen Autoren können bei der Fällung der Schwefelsäure als Benzidinsulfat allerdings erhebliche Fehler auftreten, die sich bei entsprechender Arbeitsweise kompensieren. Reines Benzidinchlorhydrat gibt in Übereinstimmung mit Knorre (Chem. Ztg. 34, 405; 1910) bei Anwesenheit von Ferri-Ionen geringere Verluste als technisches.

Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 332; 1906) empfiehlt für die Pyritanalyse folgenden Arbeitsgang: Man wägt 0,8 g des feingepulverten Kieses ab, bringt sie in einen trockenen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt, fügt 5 ccm rauchende Salpetersäure zu (s. hierzu aber S. 702) und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. In einer halben Stunde ist die Lösung vollendet; man fügt etwa 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um abgeschiedenes Eisensalz aufzulösen, und bringt das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man völlig vernachlässigen kann, in einen 100-ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 ccm in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt pipettiert, etwa 10 ccm einer 1%igen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und nun 500 ccm Benzidin-

lösung (S. 711) zugefügt. Man rührt mit einem Glasstab um und läßt 15 Minuten stehen, worauf der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat. Man saugt nun das abgeschiedene Benzidinsulfat auf die nach S. 711 vorbereitete Filterplatte ab, bringt den im Becherglase verbleibenden Rest mit etwas Mutterlauge oder Benzidinlösung aufs Filter. Nach 1—2 Minuten ist fast alle Lauge durchs Filter gesogen und man muß nun dafür sorgen, daß der Niederschlag keine Risse bekomme. Im Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen aus ihm verschwindet, werden die Trichterwandungen mit 5—10 ccm Wasser aus der Spritzflasche benetzt, wodurch alles Sulfat heruntergespült wird. Ist dieses Waschwasser im Niederschlage verschwunden, so gibt man nochmals 5—10 ccm Wasser zu. (Das Filtrat wird mit Bariumchlorid geprüft und darf erst nach $^1/_4$ Stunde schwach getrübt sein.) Sind diese abgesogen, dann entferne man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und lasse den Niederschlag so feucht als nur möglich. Man bringt nun, wie S. 711 beschrieben, den Niederschlag samt Filter in einen Erlenmeyerkolben und titriert warm mit $n/_{10}$-Natronlauge unter Verwendung von ziemlich viel Phenolphthalein als Indicator aus. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $n/_{10}$-Natronlauge gibt den Schwefelgehalt des Pyrits an.

Friedheim und Nydegger (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 19; 1907) schließen Pyrit nach der Lungeschen Methode mit Königswasser auf, dampfen die Säure auf dem Wasserbade ab und lösen den Rückstand mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Wasser zu 500 ccm. Nach dem Absetzen der Gangart werden 100 ccm abgemessen und mit 100 ccm Benzidinlösung (enthaltend 6,7 g Benzidinbase im Liter) gefällt. Die fernere Arbeitsweise ist wie bei Raschig.

Bei Gegenwart von Thiosulfaten, Sulfiten und Sulfiden läßt sich Schwefelsäure direkt nicht mittels Benzidin bestimmen, da obige Salze mit Benzidinchlorhydrat ebenfalls unter Bildung schwer löslicher Salze reagieren (Huber, Chem. Ztg. 29, 1227; 1905).

Bei Anwesenheit von Chromsäure (auf 1 SO_3 nicht mehr als 1 CrO_3, Gesamtmenge nicht mehr als 0,1 g CrO_3) wird die Lösung mit 10 ccm Normalsalzsäure versetzt, mit 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und soviel Benzidinlösung gefällt, daß letztere zur Überführung sämtlichen Chroms in Chromat ausreicht. Soll Schwefelsäure neben dreiwertigem Chrom bestimmt werden, so müssen nach Knorre die beim Erhitzen entstehenden komplexen Chromschwefelsäuren durch Kochen mit überschüssigem Natrium- oder Ammonacetat oder Ammonformiat vor dem Fällen mit Benzidinlösung zersetzt werden. Sind Chromate vorhanden, dann werden diese zuerst durch salzsaures Hydroxylamin reduziert und dann vor dem Fällen mit überschüssigem Ammonformiat gekocht.

3. Arsen. Die Bestimmung desselben im Schwefelkies ist etwas umständlich und wird deshalb nicht so häufig in Fabriken ausgeführt, als ihre Wichtigkeit es verdiente. Das Arsen geht, wenn nicht besondere Reinigungsverfahren angewendet werden, nicht nur in die Schwefel-

säure, sondern z. B. auch in die Salzsäure über und kann hier und in vielen anderen Fällen großen Schaden tun. Die zu seiner Bestimmung angewendeten Methoden geben leider recht voneinander abweichende Resultate.

a) Nasse Aufschlußverfahren. Die von Reich angegebene, von Mc Cay (Chem. News 48, 7; 1883; Amer. Chem. Journ. 8, 77; 1886; 9, 174; 1887; 10, 459; 1888) modifizierte Methode arbeitet nach folgender Vorschrift: Man schließt 0,5 g Schwefelkies mit konzentrierter Salpetersäure in einem Porzellantiegel auf, dampft die freie Säure ab, aber nicht bis zur Trockne, setzt 4 g Soda zu, trocknet auf dem Sandbade vollkommen ein, setzt 4 g Salpeter zu und erhitzt, bis die Masse 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen gewesen ist. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, säuert die filtrierte Lösung mit wenig Salpetersäure an, erhitzt längere Zeit zur Austreibung aller CO_2, setzt Silbernitrat zu und neutralisiert sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der abfiltrierte Niederschlag, welcher alles Arsen als Ag_3AsO_4 enthält, wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und entweder das Silber nach Volhard durch Titrieren mit Rhodanammonium bestimmt oder aber die Lösung in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. 1 Teil Ag_3AsO_4 = 0,1620 (log = 0,20962 — 1) Teile As; oder 1 Teil Ag = 0,2316 (log = 0,36477 — 1) Teile As. Will man das As als As_2S_5 niederschlagen, so soll man die Lösung in einem Kolben mit HCl ansäuern, mit luftfreiem Wasser fast auffüllen, H_2S bis zur Sättigung einleiten, den Stopfen aufsetzen und festbinden und den Kolben in einem Wasserbade eine Stunde lang erhitzen, worauf As_2S_5 ohne freien Schwefel entstanden ist.

Andere Methoden geben hiervon ziemlich stark abweichende Resultate.

Die Arsenbestimmung kann nach Fischer - Hufschmidt (Fischer, Liebigs Ann. 208, 182; 1881, Classen und Hufschmidt, Ber. 17, 2245; 1884) zweckmäßig, mit größeren Mengen Erz durchgeführt werden. Man erhitzt 5—10 g Kies mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), entfernt durch Eindampfen mit Schwefelsäure die Salpetersäure, spült den Rückstand mit möglichst konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500 ccm Inhalt, fügt 20—25 ccm gesättigte Ferrochloridlösung (erhalten durch Behandeln von Eisenfeile mit 25%iger Salzsäure am Wasserbade) hinzu und bringt das Volum mit konzentrierter Salzsäure auf ca. 200 ccm. Der schiefgestellte Kolben wird mit einem Salzsäureentwickler in Verbindung gebracht, und nun unter fortgesetztem Einleiten von Salzsäuregas 80—100 ccm abdestilliert. Das übergehende Destillat wird in einem Literkolben, der mit 4—500 ccm Wasser gefüllt ist, aufgefangen. Die Bestimmung des in der Vorlage befindlichen Arsentrichlorids (in stark salzsaurer Lösung) kann entweder gewichtsanalytisch als Arsentrisulfür nach Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser, oder durch Titration mit Jodlösung nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat erfolgen. 1 ccm Jodlösung entspricht 0,003748 g (log = 0,57380 — 3) As.

Ähnlich ist folgend beschriebene, in vielen Fabriken eingeführte Ausführungsart [1]). 5 g feinstgepulverter Kies werden in einem hohen Becherglase mit 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in kleinen Anteilen nach und nach übergossen, bis die stürmische Reaktion nachgelassen hat. Dann erhitzt man ca. $^1/_4$ Stunde über ganz kleiner Flamme, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, spült den Inhalt des Glases in eine geräumige Porzellanschale, setzt nach und nach während des Eindampfens insgesamt 100 ccm 20$^0/_0$ige Schwefelsäure zu und erhitzt schließlich auf dem Luft- oder Sandbade, bis weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. (Der breiartige Salzrückstand hält hartnäckig Salpetersäure zurück; um die letzten Spuren derselben zu zerstören, empfiehlt es sich, etwas Ferrosulfatlösung gegen Ende des Abdampfens hinzuzusetzen; Privatmitteilung von Herrn V. Haßreidter.) Nach dem Erkalten rührt man den Inhalt der Schale mit möglichst wenig Salzsäure (1 : 1) eben an und bringt ihn mit möglichst wenig Salzsäure derselben Konzentration in einen Destillationskolben, setzt 2—3 g Kochsalz, 20 ccm konzentrierte Eisenchlorürlösung und 150 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu (die Salzsäure muß vollkommen arsenfrei sein) und destilliert am absteigenden Kühler. Bisweilen entsteht im Kühlrohr ein gelber Anflug, der aus Arsentrisulfid besteht. Man spült alsdann nach beendigter Destillation den Kühler mit etwas verdünnter, 40—50° heißer Kalilauge aus und läßt diese Flüssigkeit zu dem Destillat laufen. Das Destillat fängt man in einer mit Wasser beschickten Vorlage, welche gut gekühlt wird, auf. Man destilliert, bis der Inhalt des Kolbens zu stoßen beginnt. Das Destillat wird mit Wasser auf das doppelte Volumen gebracht und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Den entstehenden Niederschlag von Arsentrisulfid läßt man gut absitzen und filtriert ihn durch ein gewogenes Filter oder Goochtiegel. Zum Schluß wäscht man mit etwas Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff und dann nochmals mit Alkohol aus und trocknet bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz. — Ist der Arsengehalt der Kiese sehr gering, so wendet man zweckmäßig eine Einwage von 10 g an.

Fenner (Chem. Ztg. **41**, 793; 1917) empfiehlt an Stelle von Ferrochlorid nach dem Vorschlage von Jannasch (Ber. **43**, 1218; 1910) Hydrazinbromid und Salzsäure zur Reduktion der arsensauren Salze. Die Hydrazinbromidlösung wird durch Lösen von 10 g technischem Hydrazinsulfat und 20 g Natriumbromid in Wasser und Auffüllung auf 1000 ccm hergestellt. Je nach dem Arsengehalt des Pyrits werden 10—50 ccm Hydrazinlsöung angewandt. Die Destillation wird z. B. mit 10 ccm Hydrazinlösung + 40 ccm Wasser + 50 ccm konzentrierter Salzsäure ausgeführt. 50 ccm Hydrazinlösung genügen sicher für 0,02 g As.

Über Unregelmäßigkeiten bei der maßanalytischen Bestimmung des Arsens nach vorangegangener Destillation vgl. Brand (Chem. Ztg. **33**, 1114; 1909).

Nach Platten (Journ. Soc. Chem. Ind. **13**, 324; 1894) kann man das durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Arsentrisulfid durch

---

[1]) Privatmitteilung von Herrn Dr. Rüsberg, Mannheim.

mehrstündiges Kochen mit Wasser in Schwefelwasserstoff (der entweicht) und arsenige Säure hydrolysieren, welche auf gewöhnliche Weise mit Jodlösung titriert wird.

Guedrias (Rev. générale de Chimie pure et appl. 11, 251; 1908) erhitzt in einem Kolben von 300 ccm Inhalt 1 g des feinstgepulverten Erzes mit 150 ccm Salzsäure und 5 g Zinnchlorür und fängt 40 ccm Destillat in einer graduierten Vorlage von 100 ccm Inhalt, die 50 ccm Wasser enthält, auf. Im Destillat wird das Arsentrichlorid nach Zusatz von einigen Gramm Natriumbicarbonat wie üblich mit Jod titriert. (Nach Haßreidter kann eine Reduktion bis zu metallischem Arsen stattfinden, das nicht überdestilliert und sonach zu Arsenverlusten Anlaß geben kann.)

Die Methode von Nahnsen (Chem. Ztg. 11, 692; 1887) wird von Vilstrup (ebenda 34, 350; 1910), Hattensaur (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59, 175; 1911; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1378) und von Schürmann und Böttcher (Chem. Ztg. 37, 49; 1913) empfohlen. 12,5 g Kies werden mit 10 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure benetzt, allmählich konzentrierte Salpetersäure zugefügt, bis das Aufschäumen aufgehört hat und bis zur breiartigen Konsistenz eingekocht. Die Masse wird mit kochendem Wasser in Lösung gebracht. Sollte der Rückstand nicht weiß sein, so wird die Lösung in einen 250-ccm-Kolben gespült und der Rückstand mit Königswasser aufgekocht. Der Säureüberschuß wird abgeraucht, die Masse in den Kolben gespült, bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter gegossen (Filtrat A). Im Rückstand bestimmt man Blei durch Aufkochen mit konzentrierter Ammonacetatlösung und Fällung des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure. 200 ccm des Filtrats A (= 10 g Kies) werden bis zum Zusammenballen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die klar scheinende Flüssigkeit wird durch ein Filter gegossen, der Niederschlag mit heißem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat B (s. S. 725) auf 500 ccm gebracht. Die auf dem Filter verbliebenen Sulfide des Arsens (seltener des Antimons) und des Kupfers werden mit Ammoncarbonat digeriert und das gelöste Arsen aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure abgeschieden. Das gebildete As_2S_3 wird in einem Goochtiegel (S. 40) abfiltriert, mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff nachgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Das ungelöst gebliebene Kupfersulfid wird mit Natriumsulfidlösung digeriert, mit kochendem Wasser nachgewaschen, das Filter naß verbrannt, geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

Schürmann und Böttcher (s. o.) schließen das Erz durch Oxydation mittels eines Gemisches von Schwefelsäure und Chromsäure auf, reduzieren die entstandene Arsensäure mittels Schwefeldioxyd und destillieren nach Rohmer (Ber. 34, 33; 1901) in einem Strom von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd unter Zusatz von etwas Bromwasserstoff. Aus dem mit Wasser verdünnten Destillat wird die schweflige Säure durch Erhitzen am Rückflußkühler unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd ausgetrieben. Das durch Schwefelwasserstoff

ausgefällte Arsensulfür wird durch Salpetersäure in Arsensäure umgewandelt und diese nach dem Zufügen von Ammoniak, Ammonnitrat und Ammonacetat mit Silbernitrat als Silberarsenat gefällt. Dieses wird nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure gelöst, etwas Ferrisulfat zugefügt und das gelöste Silber mit $n/_{10}$-Rhodanammoniumlösung nach Volhard (S. 169) titriert. Über die Bestimmung des Silbers im Silberarsenat durch Kupellation vgl. Hattensaur (s. o.).

Low (Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1715; 1906) schließt zur Arsen- und Antimonbestimmung 1 g des Erzes in einem 150 ccm-Kolben mit 7 g Kaliumbisulfat, 0,5 g Weinsäure und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf, erwärmt zuerst vorsichtig, dann stark, bis aller freier Schwefel ausgetrieben und eventuell ausgeschiedene Kohle oxydiert ist. Nach dem Erkalten wird mit 50 ccm Wasser, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 2—3 g Weinsäure versetzt und kurze Zeit nahe bis zum Sieden erhitzt. (Bei wirklichem Sieden können leicht Arsenverluste eintreten.) Nach dem Filtrieren, Waschen mit heißem Wasser und Auffüllen des Filtrats mit heißem Wasser auf 300 ccm wird mit H_2S gefällt. Die Sulfide von As und Sb werden filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, mit wenig heißem Wasser in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von farblosem Kaliumsulfid durch Erwärmen in Lösung gebracht. Meistens genügt eine Extraktion, um alle löslichen Sulfide in Lösung zu bekommen. Das Filtrat wird in einem 300-ccm-Kolben mit 3 g Kaliumbisulfat und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, über freier Flamme erhitzt, bis aller Schwefel und der größere Teil der freien Säure ausgetrieben ist. Die Masse wird in schräg gehaltenem Kolben erkalten gelassen, mit 25 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und erwärmt. Nach dem Abkühlen und Zusatz von 40 ccm konzentrierter Salzsäure wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Arsentrisulfid wird abfiltriert und mit Salzsäure (2:1) ausgewaschen. Im Filtrate A befindet sich das Antimon, am Filter Arsensulfid. Dies wird in Schwefelammon gelöst, die Lösung wie früher mit 2—3 g $KHSO_4$ und 5 ccm konzentrierter H_2SO_4 behandelt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, das vorhandene Schwefeldioxyd weggekocht, die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Salzsäure schwach angesäuert und nach Zusatz von 3—4 g Natriumbicarbonat und Stärkelösung mit Jod titriert.

Zur Antimonbestimmung wird das Filtrat A mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Antimontrisulfid wird filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und mit Ammonsulfid in Lösung gebracht. Die Lösung wird im Kolben mit 3—4 g $KHSO_4$ und 10 ccm konzentrierter H_2SO_4 wie oben behandelt, die abgekühlte Schmelze mit 50 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter HCl versetzt und einige Minuten gekocht. Dann werden noch 10 ccm konzentrierte HCl zugesetzt, nach dem Abkühlen mit Wasser auf 200 ccm gebracht und mit Permanganat auf übliche Weise titriert.

Prost und Winiwarter (Chem. Zentralbl. 1903, II, 741) empfehlen die von van de Casteele ausgearbeitete Methode zur Arsenbestimmung

in Erzen, indem man die zu analysierende Substanz in rauchender Salpetersäure löst, die Salpetersäure durch Zusatz von Schwefelsäure verjagt und abgeschiedenes Bleisulfat abfiltriert. Das Filtrat wird mit Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und das Arsen mit Magnesiamischung [1]) gefällt; das anwesende Alkalitartrat verhindert das Ausfallen der das Arsen begleitenden Metalle. Um den Niederschlag von Ammoniummagnesiumarseniat eisenfrei zu erhalten, muß man ihn in Salzsäure lösen und nochmals mit Magnesiamischung fällen. 100 Teile des $As_2Mg_2O_7$ entsprechen 48,27 Teilen (log = 1,68370) As.

Blattner und Brasseur (Bull. de la soc. chim. du Nord de la France 1897, S. 13) zitieren einen Fall, in dem verschiedene Chemiker zwischen 0,19—0,57, bei einem anderen Falle zwischen 0,05 und 0,39% As fanden, und es ließen sich aus der Literatur noch größere Abweichungen nachweisen. Die von diesen Forschern empfohlene nasse Aufschließung mit Königswasser und nachfolgendes Austreiben der Salpetersäure durch Salzsäure muß zu unvermeidlichen Arsenverlusten führen.

b) Trockene Aufschlußverfahren. Aufschließung nach Blattner und Brasseur. Man mischt 2 g Kies mit 10—12 g eines Gemisches von $^1/_2$ Salpeter und $^1/_2$ Soda in einem 30 ccm haltenden Platintiegel, bedeckt nach Durchmischen mittels eines Platindrahtes mit 2 g der Salzmischung, deckt den Tiegel zu und erhitzt ihn durch eine 3 cm hohe Bunsenflamme. Nach beendigter Reaktion läßt man abkühlen, schüttet den Tiegelinhalt in 70 ccm kochendes Wasser, läßt ihn vollständig zergehen, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Alles Arsen ist nun im Filtrat als Arseniat. Man säuert mit Salpetersäure an, bringt zum Kochen, läßt abkühlen, neutralisiert genau mit NH_3, setzt einen Tropfen Salpetersäure zu und neutralisiert wieder, bis ein Tropfen auf rotem Lackmuspapier erst nach einigen Sekunden Bläuung hervorbringt. Nun setzt man tropfenweise Silbernitratlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, bringt das Ag_3AsO_4 auf ein Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, löst das arsensaure Silber auf dem Filter in sehr verdünnter Salpetersäure auf, setzt als Indicator 5 ccm einer Ferriammoniumsulfatlösung zu und titriert mit $n/_{10}$-Rhodanammoniumlösung bis zum Eintritt der Rosafärbung. Jedes Kubikzentimeter der Lösung zeigt 0,0025 g Arsen an. Diese Methode ist sehr schnell auszuführen und gibt gute Resultate, auch übereinstimmend mit derjenigen von Clark (s. S. 719).

List (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 415; 1903) erhitzt 2 g Kies mit 10 g Natriumsuperoxyd in einem Tiegel, wie S. 702 beschrieben, wobei alles Arsen in Arsensäure übergeht, und verfährt dann weiter wie Blattner und Brasseur.

Parr (Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 764; 1908) bestimmt in ähnlicher Weise wie den Schwefel in Pyriten auch das Arsen durch Oxy-

[1]) Die Magnesiamischung wird bereitet, indem man 55 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid in 650 ccm Wasser löst und diese Lösung mit kohlensäurefreiem Ammoniak (spez. Gew. 0,96) zu einem Liter verdünnt.

dation mittels des gleichen Natriumsuperoxydgemisches wie S. 703 angeführt.

Ebaugh und Sprague (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1475; 1907) schließen den Pyrit, wie S. 703 angegeben, mit Natriumcarbonat und Zinkoxyd auf, laugen den Rückstand mit Wasser aus, säuern mit Essigsäure an, fällen mit Silbernitrat und kochen einige Minuten auf. Das ausgeschiedene Silberarseniat wird nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure mit Rhodanammonium oder Rhodankalium (s. S. 169) titriert.

Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 352; 1887) gibt folgende Verfahren an:

Fällungsverfahren. Eine gewogene Menge der gepulverten Probe (ca. 3 g) wird in einem Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von calcinierter Magnesia und reinem Ätznatron (erhalten durch Zusammenreiben gleicher Mengen frisch calcinierter Magnesia und Ätznatron in einem Porzellanmörser) gemischt und der offene Tiegel ca. 10 Minuten über einer mäßigen Bunsenflamme erhitzt, wobei die Masse etwas schwindet, aber nicht schmilzt. Man laugt mit heißem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei reichlich H_2S entweicht, und kocht die nun fast farblose Lösung einige Minuten, wobei sich das Arsen als Sulfid ausscheidet. Nachdem man behufs Vollendung der Fällung noch mit H_2S gesättigt hat, filtriert man, wäscht, löst das Arsensulfid in Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig starker Salpetersäure und bestimmt das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat oder fällt es als Silberarseniat und berechnet es aus dem Silber, das volumetrisch nach Volhard oder durch Kupellation nach Richter bestimmt wird. Das Verfahren gibt genaue Resultate und gestattet die Bestimmung des Arsens, wenn dieses auch nur in sehr geringer Menge zugegen ist.

Destillationsverfahren. Etwa 1,7 g des feingepulverten Pyrits werden in einem offenen Platintiegel mit dem sechsfachen Gewicht des Magnesianatrongemisches über einer mäßigen Bunsenflamme eine Stunde lang erhitzt, worauf die Oxydation beendet ist. Sodann wird der Tiegelinhalt, der nicht geschmolzen ist, in einem Kolben mit Wasser angefeuchtet und in ca. 70 ccm starker Salzsäure gelöst, wobei man schließlich erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Der Kolben, welcher mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden Trichterröhre versehen ist, wird mit einer kleinen gläsernen Kühlschlange verbunden, an deren Ende eine gerade Chlorcalciumröhre befestigt ist, und dann durch die Trichterröhre ein beträchtlicher Überschuß des in starker Salzsäure gelösten Reduktionsmittels eingeführt. Zur Reduktion benutzt man Cuprochlorid, weil es mit Natriumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz gibt und wenigstens ebensogut reduziert wie die Ferrosalze. Ein durch Lösen von Kupfer in Ferrichlorid erhaltenes Gemenge von Cupro- und Ferrochlorid bildet gleichfalls ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Der Kolbeninhalt wird nun langsam eine Stunde lang in Wasser hineindestilliert, worauf man frische starke Salzsäure (ca. 30 g) zufügt und wieder $^1/_2$ Stunde lang destilliert. Alles Arsen ist sodann

in der Vorlage, indes ist anzuraten, nochmals etwas Salzsäure zuzugeben, die Vorlage zu wechseln und das Destillat zu prüfen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt, oder es wird in üblicher Weise mit Jod titriert.

Dieses Destillationsverfahren gestattet die genaue Bestimmung selbst kleiner Mengen von Arsen. Es läßt sich auch vorteilhaft zur Bestimmung des Arsens in metallischem Kupfer anwenden.

4. **Kupfer** (nach dem in der Duisburger Kupferhütte im Jahre 1887 von Scheid ausgearbeiteten und von Mengler, Chem. Ztg. 43, 729; 1919 modifizierten Verfahren, vgl. Müller, ebenda 45, 135; 1921 und Mengler, S. 136).

Von dem pulverisierten und bei 100° getrockneten Kies werden 5 g in einen schräg gestellten Erlenmeyerkolben mit 60 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. allmählich in Lösung gebracht. Sobald die heftige Reaktion vorbei ist, wird der Kolben erhitzt und abgedampft bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der trockene Salzrückstand wird in 50 ccm Salzsäure von spez. Gew. 1,19 aufgelöst. Zur Reduktion des Eisenchlorids und Entfernung des Arsens wird unterphosphorsaures Natron (2 g NaH_2PO_2 aufgelöst in 5 ccm Wasser) zugegeben und bei 110—120° C zur völligen Reduktion und Entfernung des Arsens zur Trockne gebracht. Nach Zusatz von 7 ccm konzentrierter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure wird bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, die trockene Salzmasse mit heißem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten das Bleisulfat und sonstige Rückstände filtriert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 1 g Citronensäure und 2 g Ammonnitrat versetzt, auf ca. 200 ccm verdünnt und das Kupfer auf einen Platinzylinder kathodisch mit schwachem Strom von 0,3—0,4 Ampère niedergeschlagen. Vorhandenes Blei scheidet sich teilweise mit dem Kupfer, teilweise anodisch als Superoxyd ab. Daher ist eine nochmalige Fällung erforderlich (was nach Müller l. c. entbehrlich ist, aber für Kauf- und Schiedsanalysen durchgeführt werden muß). Das niedergeschlagene Kupfer wird in verdünnter, heißer Salpetersäure gelöst, die erkaltete Lösung mit etwas Schwefelsäure versetzt und mit 0,25 Ampère das Kupfer ausgeschieden. Arsen- und bleifreie Kiese (5 g) werden direkt in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und 20 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und nach Zusatz von Citronensäure und Ammonnitrat einmal elektrolysiert. Nach Müller (l. c.) sollen auch arsen- und eisenhaltige schwefelsaure Lösungen von Rio-Tinto-Kies bei gleichzeitigem Salpetersäurezusatz eine direkte elektrolytische Kupferfällung, ohne Arsen- und Eisenabscheidung ermöglichen.

Nach dem ursprünglichen Duisburger Verfahren wird beim Aufschluß wie oben verfahren und nach Zusatz des unterphosphorigsauren Natrons einige Zeit gekocht. Hierauf setzt man einen Überschuß von konzentrierter Salzsäure zu, verdünnt mit etwa 300 ccm heißen Wassers, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert und wäscht den Niederschlag gut aus. Man stößt das Filter mit einem Glasstabe durch, spritzt

den Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, bringt die noch am Filter haftenden Schwefelmetalle sowie die Hauptmenge des Niederschlags durch Salpetersäure in Lösung und dampft den Inhalt des Kolbens am Dampfbade zur Trockne ein. Man nimmt wieder mit Salpetersäure und Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschuß zu. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man vom Bleisulfat und Rückstand ab, wäscht Kolben und Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzt zum Filtrat 3—8 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und fällt das Kupfer elektrolytisch. Von den gefundenen Prozenten Cu wird 0,01 % für Bi und Sb abgezogen.

Über die Bestimmung des Kupfers nach Nahnsen (Chem. Ztg. 11, 692; 1887) s. S. 716. Stellenweise wird eine Modifikation der ursprünglichen Duisburger Methode angewandt, welche vom Eisenwerk Witkowitz angegeben ist. Von dem bei 100° getrockneten, fein gepulverten und gesiebten Muster werden 10 g in einem Gemisch von 15 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst und am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wird mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure aufgenommen, diese neuerlich verdampft und der Rückstand am Sandbad bei 120° C eine Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man den Trockenrückstand mit Salzsäure und heißem Wasser auf und erwärmt so lange, bis sich alles bis auf die meist weiße Gangart gelöst hat. Dann wird abfiltriert, mit heißer verdünnter Salzsäure 1:2 und Wasser gewaschen, bis alles Eisen entfernt wird (Filtrat A). Die Gangart wird nachher in das ursprünglich verwendete Becherglas abgespritzt, mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser verdünnt und durch das früher verwendete Filter filtriert. In der Gangart bleiben bloß kleine Eisen- und Kupferspuren. Nach dem Veraschen im Platintiegel wird zuerst mit Fluorwasserstoffsäure, nachher mit Schwefelsäure abgeraucht, mit heißem Wasser und Salzsäure aufgenommen, filtriert und das Filtrat zum Filtrat A hinzugefügt. Der nunmehr resultierende Rückstand darf eine vom Eisen herrührende schwache Rosafärbung besitzen. Die vereinigten Filtrate werden mit 50 ccm konzentrierter HCl versetzt und kochend mit 10 ccm einer 40 %igen Natriumhypophosphitlösung reduziert. Hierauf werden durch einstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff die Sulfide gefällt, filtriert, mit H_2S-haltigem Wasser gewaschen und in kleinem Porzellantiegel langsam erhitzt. Die Oxyde werden vorsichtig mit einem Glasstab von der Tiegelwand losgelöst und in ein kleines Becherglas gepinselt. Der Rest im Porzellantiegel wird in warmer Salpetersäure gelöst und die Lösung dem Rückstand im Becherglas zugesetzt. Nach erfolgter Lösung raucht man mit 2 ccm konzentrierter H_2SO_4 ab, nimmt nach Erkalten mit wenig heißem Wasser auf, läßt neuerdings erkalten und filtriert nach einigen Stunden das Bleisulfat ab. Nach dem Ansäuern mit 6 ccm konzentrierter HNO_3 scheidet man aus der Lösung das Kupfer elektrolytisch ab.

W. D. Treadwell (Chem. Ztg. 36, 961; 1912) schließt Pyrit mit Königswasser auf, neutralisiert, ohne die Gangart abzufiltrieren, die

auf 100—150 ccm gebrachte Lösung mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, fügt auf 3—4 g Pyrit 8—12 g Seignettesalz, 5 g Ammonsulfat und 20 ccm konzentriertes Ammoniak zu und elektrolysiert in der Kälte mit mäßig rasch rotierender Netzkathode und einer zylinderförmigen Anode. Die Kathode ist stets mit Flüssigkeit bedeckt zu halten. Bei einer Klemmenspannung von 2 Volt werden 0,5 g Kupfer neben 1—1,5 g Eisen in 1—1¼ Stunden gefällt. Das Ferrieisen wird vorteilhaft am besten mit Hydrazinsulfat (2 g) oder weniger gut mit Natriumbisulfitlösung (5—10 ccm käuflicher Bisulfitlösung) reduziert. Das Reduktionsmittel wird zur neutralisierten Königswasserlösung und hierauf die oben genannten Stoffe zugefügt. Die Kupferabscheidung läßt sich dann in einer halben Stunde bewirken. Nach beendeter Kupferabscheidung wird die Kathode langsam rotieren gelassen, allmählich aus der Lösung herausgehoben, mit Wasser sorgfältig abgewaschen, der eisenhaltige Niederschlag mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebracht und zur Vertreibung der nitrosen Gase aufgekocht. Bei rasch rotierender Kathode und einer Klemmenspannung von etwa 2,6 V (2 Edison-Akkumulatoren) wird das Kupfer nun eisenfrei in 10 bis 15 Minuten abgeschieden. Bei Bleianwesenheit löst man das Kupfer in 10 ccm Salpetersäure und elektrolysiert 15—20 Minuten. Bei Anwesenheit von Arsen darf die Reduktion nur durch den Strom und nicht durch die oben erwähnten Reduktionsmittel erfolgen.

Nach Demorest (Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1630) wird eine entsprechende Menge einige Minuten mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure erhitzt, dann nach Zusatz von 10 ccm Salpetersäure unter Erwärmen bis zu vollständiger Lösung digeriert. Nach Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure (1:1) wird bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingekocht, nach dem Abkühlen mit 50 ccm Weinsäurelösung (6%) versetzt, bis zur Lösung des Niederschlages erwärmt, Ammoniak bis zur Blaufärbung zugefügt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Nach Zusatz von 1 g Natriumsulfit (Na_2SO_3) wird in der Hitze mit einer Lösung von 1 g Rhodankalium in 20 ccm Wasser gelöst versetzt, einige Minuten bis fast zum Sieden erhitzt, noch warm durch einen Goochtiegel filtriert und nach dem Auswaschen in 30 ccm 10%iger Natronlauge gelöst. Das Filtrat wird auf 50° erwärmt, mit Normalpermanganat versetzt, bis ein Tropfen mit 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 1 Tropfen 10%iger Ferrichloridlösung fast farblos wird und nach Zusatz von 30 ccm Schwefelsäure (1:1) zu Ende titriert.

Das Kupferrhodanür kann geglüht und das gebildete Kupferoxyd in Salpetersäure gelöst und die Lösung elektrolysiert werden. Oder das Kupferrhodanür wird mit Salpetersäure (1 : 2) bis zur Lösung behandelt, die Lösung zur Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure stark gekocht und elektrolysiert.

List (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 416; 1903) röstet den Kies in einem eigens geformten Porzellantiegel ab, schließt mit Salzsäure auf, neutralisiert mit Ammoniak, setzt SO_2 zu, fällt das Kupfer als Rhodanür, oxydiert mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu Sulfat und bestimmt das Kupfer durch Elektrolyse.

Reese (Chem. Zentralbl. **1919**, II, 393) führt die Frasersche Methode der Kupferbestimmung in Gegenwart von Ferrisalzen mit Anwendung von Natriumfluorid folgendermaßen aus:

1 g Erz wird mit 7 ccm HNO_3 versetzt, nach erfolgter Reaktion werden 5 ccm HCl und soviel H_2SO_4 zugefügt, um alle Basen in die Sulfate überzuführen. Der größte Teil der überschüssigen H_2SO_4 wird abgeraucht, nach der Kühlung wird mit 25 ccm Wasser erwärmt, bis die Sulfate in Lösung gebracht sind. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit Natriumacetat bis zum Eintritt der Rotfärbung, infolge der Bildung von Eisenacetat, versetzt, hierauf Natriumfluorid in geringem Überschuß zugefügt, die Lösung auf 100 ccm gebracht, nach Zusatz von 3 g Kaliumjodid das freiwerdende Jod mit Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator titriert. Bei Erzen mit dunkler Gangart empfiehlt es sich, diese abzufiltrieren, um bei der Titration einen scharfen Endpunkt zu erhalten. Enthalten die Erze Blei und Wismut, so wird zweckmäßig Stärke schon während der Titration zugefügt. Bei sulfidischen, Antimon oder Arsen enthaltenden Erzen wird nach dem Abrauchen die Behandlung mit den drei Säuren wiederholt und nach der Auflösung im Wasser, vor dem Zusatz von Natriumacetat, tropfenweise Permanganatlösung zugefügt, bis die Grünfärbung in ein Grauviolett übergeht; für den Permanganatüberschuß kann beim Thiosulfatverbrauch eine Korrektur erfolgen, oder es wird die Violettfärbung durch eine verdünnte Lösung von $FeSO_4$ entfernt.

Heidenreich (Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 15; 1901) schließt den Kies nach Lunge mit Königswasser auf, nimmt nach dem Eindampfen mit Salzsäure auf, setzt Aluminiumblech zu und erwärmt. Das ausgefällte Kupfer filtriert man mit dem überschüssigen Aluminium ab, wäscht mit heißem Wasser, löst nach dem Veraschen des Filters in verdünnter Salpetersäure und elektrolysiert (s. hierzu Haas, Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 789; 1901).

Iwanow (Chem. Ztg. **35**, 531; 1911) mischt 3 g der fein zerriebenen Probe mit der gleichen Menge von gepulvertem Eisen (Ferrum hydrogenio reductum), reduziert nach S. 705 zu Eisensulfid, zersetzt dieses auf dem Wasserbad mit verdünnter Salzsäure, verdünnt und fällt Kupfersulfid durch Schwefelwasserstoff. Das Kupfersulfid wird nach S. 721 zur elektrolytischen Kupferbestimmung gebracht.

Über andere Methoden vgl. man Benner (Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1092) und Majewski (ebenda) und Martin (ebenda **1914**, I, 425).

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Kupfer in Pyrit, namentlich auch über den „Cornish assay", gibt Westmoreland im Journ. Soc. Chem. Ind. **5**, 49; 1886; Kritik darüber ebenda S. 277, fernere Angaben s. a. L. und G. Campedon (Stahl und Eisen **25**, 542; 1905) und Reimen (ebenda S. 1359).

5. Blei bleibt im Rückstande von der nach S. 697 mit Königswasser gemachten Aufschließung in Form von Sulfat (s. a. S. 716). Man extrahiert dieses aus dem Rückstande durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumacetat, dampft die Lösung unter Zusatz

46*

von etwas reiner Schwefelsäure ein, schließlich in einem Porzellanschälchen oder -tiegel, trocknet und glüht. 1 Teil $PbSO_4$ = 0,6832 (log = 0,83457 — 1) Pb.

Über die titrimetrische Bestimmung des Bleisulfats mit Natriumsulfidlösung hat Koch (Chem. Ztg. 32, 1254; 1908) berichtet. Low (Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 587; 1908) löst Bleisulfat in Natriumacetatlösung, führt mit Kaliumbichromat in Bleichromat über, verwandelt dieses durch Digerieren mit heißer Oxalsäurelösung in Bleioxalat und titriert mit Kaliumpermanganatlösung.

6. **Zink**[1]) wird bisweilen im Schwefelkies bestimmt, weil der an Zink gebundene Schwefel kaum zu gewinnen ist. Das Prinzip der auf S. 730 bei „Zinkblende" beschriebenen Schaffnerschen Methode kann auch hier angewendet werden, wenn man das Eisen vorher nach dem Rotheschen Ätherverfahren abscheidet. Man löst 1,25 g Kies nach S. 697 in Königswasser, verjagt die Salpetersäure, nimmt den Rückstand in ca. 20 ccm HCl von 1,105 spez. Gew. auf, filtriert in einen Scheidetrichter von ca. 200 ccm Inhalt und wäscht mit der gleichen Säure nach. Das Filtrat soll 60 ccm nicht übersteigen. Hierauf fügt man 60—70 ccm Äther zu, schüttelt (Kühlung angezeigt), überläßt der Ruhe und fängt die im unteren Teil des Scheidetrichters befindliche zinkhaltige Lösung in einem Erlenmeyerkolben auf. Diese wird schwach erwärmt, dann zur Trockne verdampft. Der Abdampfungsrückstand wird in 10 ccm HCl (spez. Gew. 1,105) aufgenommen, mit etwas Wasser verdünnt und zur Abscheidung von Blei, Arsen, Kupfer mit H_2S behandelt. Nach dem Abfiltrieren der Schwefelmetalle wird die Lösung kochend mittels 2—3 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,4) oxydiert und in einen 250 ccm-Kolben übergeführt; nach dem Erkalten gibt man 25 ccm NH_3 (spez. Gew. 0,915) hinzu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt, filtriert und verwendet 200 ccm (= 1 g Substanz) + 100 ccm Wasser zur Titration mittels Schwefelnatriumlösung (1 cm = 0,005 g Zink anzeigend). Die Titerflüssigkeit wird in analoger Weise hergestellt, indem man eine entsprechende Menge reinen Zinks in 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) löst, 1—2 ccm Salpetersäure, Wasser und 25 ccm Salmiakgeist zufügt, auf 250 ccm auffüllt und 200 ccm hiervon, vorher mit 100 ccm Wasser verdünnt, gleichzeitig mit der Analysenlösung titriert.

In Ermangelung von Äther wird die salzsaure Lösung des Kieses durch Abrauchen mittels Schwefelsäure in eine schwefelsaure Lösung übergeführt, diese auf 50—60 ccm verdünnt und Kupfer, Arsen usw. eventuell nach vorhergehender Reduktion mittels Natriumhypophosphit durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das durch Kochen von diesem Gas befreite Filtrat wird abgekühlt und genau neutralisiert. Auf 500 ccm desselben werden 3—4 Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,12 zugefügt, erwärmt und andauernd Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit erkaltet ist. Der leicht filtrierbare Zinksulfidniederschlag wird mittels schwach angesäuertem Wasser, zuletzt mit etwas ammonnitrathaltigem Wasser, eisenfrei ausgewaschen und nach dem Trocknen

[1]) Mitgeteilt von V. Haßreidter.

durch Erhitzen unter Luftzutritt verascht, bei ungefähr 900° C bis zur Gewichtskonstanz in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen. 1 Teil ZnO = 0,8034 (log = 0,90492 − 1) Teile Zink.

Bei der Gesamtanalyse von Pyrit wird das S. 716 erhaltene Filtrat B von den Schwefelmetallen auf 500 ccm aufgefüllt, das Eisen in 50 ccm (= 1 g Kies) mit Ammoniak und Salmiak ausgefällt, diese Operation mehrmals wiederholt und die vereinigten Filtrate mit Ammoniak, Ammonphosphat und wenig Ammoncarbonat behufs Abscheidung von Magnesium und Calcium versetzt. Nach $^1/_2$stündigem Rühren und Stehenlassen wird filtriert und das Filtrat nach Lösekann-Voigt (Lösekann und Meyer, Chem. Ztg. 10, 729; 1886; Jawein, ebenda 11, 347; 1887; Dakin, Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 273; 1900; Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 2280; 1909, vgl. bei „Zinkblende", S. 744) behufs Abscheidung des Zinkammoniumphosphats bis zu vollständiger Entfernung des Ammoniaks verkocht. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, stark geglüht und als $Zn_2P_2O_7$ gewogen.

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung des Zinks in Gegenwart von Eisensalzen vgl. man Taylor (Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 1294; 1909.)

7. **Kohlensaure Erden** werden bisweilen bestimmt, weil sie Schwefel als Sulfate binden. Da ihre Menge stets gering ist, so bestimmt man die Kohlensäure nicht durch Gewichtsverlust u. dgl., sondern direkt nach Austreibung mittels starker Säuren entweder dem Gewichte nach durch Auffangen in Natronkalk, unter Zurückhaltung von Feuchtigkeit, überschüssiger Säure usw., in den Apparaten von Fresenius (Quant. Anal. I, 449) oder Classen (Mohrs Titriermethoden, 7. Aufl., S. 641); oder aber schneller und sicherer dem Volumen nach in dem Apparat von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1849; 1906), der S. 213 ff. beschrieben und abgebildet ist. In jenen Fällen, wo die Bildung von Schwefelwasserstoff erfolgen kann, empfiehlt sich ein Zusatz von 15—20 ccm konzentrierter Kaliumchromatlösung zur Zersetzungsschwefelsäure.

8. **Selen.** Grabe und Petrén (Papierfabrikant 8, 663, 690; 1910) empfehlen folgenden Arbeitsgang: 10 g des fein gepulverten Schwefelkieses werden mit 100 ccm Königswasser (1 Vol.-Teil Salzsäure, spez. Gew. 1,19, und 1 Vol.-Teil Salpetersäure, spez. Gew. 1,4) übergossen, bis zur vollständigen Lösung gekocht, 15 g wasserfreie Soda zugesetzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand einige Stunden auf 100 bis 105° erhitzt. Nach dem Erkalten werden 50 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,19, zugesetzt, bis zum völligen Vertreiben der roten Dämpfe, erhitzt und fast zur Trockne eingedampft. Das Kochen und Eindampfen mit Salzsäure wiederholt man, bis kein Chlor mehr weggeht, verdünnt mit 100 ccm Wasser, filtriert, setzt zum Filtrat nach und nach 10 bis 15 ccm Zinnchlorürlösung (1:1), bis alles Eisen reduziert ist und setzt noch einige Kubikzentimeter Zinnchlorürlösung im Überschuß hinzu. Man kocht nun einige Stunden, bis der Selenniederschlag sich gut ab-

setzt, filtriert durch ein Asbestfilter, bringt den Niederschlag samt Filter ins Fällungsgefäß zurück, löst den Niederschlag in 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), der man zwei Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zugesetzt hatte, erwärmt auf dem Wasserbade, bis aller Chlorgeruch verschwunden ist, verdünnt auf ca. 150 ccm, setzt eine gemessene Menge $n/_{20}$-Thiosulfatlösung zu und titriert deren Überschuß mit $n/_{20}$-Jodlösung zurück.

Der Selenniederschlag kann auch in selenige Säure übergeführt und diese in der Kälte mit Zinnchlorür wieder reduziert werden. Der entstandene rotgefärbte kolloidale Selenniederschlag wird mit einer auf gleiche Weise hergestellten Normallösung colorimetrisch verglichen. (Über eine andere colorimetrische Methode durch Reduzieren mit Natriumhydrosulfit s. Meyer und Jannek, Zeitschr. f. anal. Chem. **50**, 536; 1915.)

Klason und Mellquist (Hauptversamml.-Bericht d. Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker **1911**, 81) lösen den Kies (20—30 g) in Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und Kaliumchlorat, filtrieren nach erfolgter Lösung die Gangart ab, setzen zur sauren Lösung Zink bis zur völligen Reduktion des Ferrichlorids hinzu, säuern weiter mit Salzsäure an und fällen das Selen mit Zinnchlorür. Behufs Trennung von Arsenverbindungen wird die über Asbest filtrierte Fällung mit Cyankalilösung behandelt und aus der Lösung das Selen durch Salzsäure ausgefällt. Das Selen wird in eine schwer schmelzbare Glasröhre zwischen zwei Asbestpfropfen gebracht und im Sauerstoffstrom zu seleniger Säure verbrannt. Man wiederholt das Erhitzen und Sauerstoffeinleiten, aber jedesmal im entgegengesetzten Sinne, um sicher alles Selen zu seleniger Säure zu verbrennen. Die selenige Säure wird in Wasser gelöst und nach Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure und Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd einige Gramme reines Kaliumjodid zugesetzt. Nach einstündigem Stehen des verschlossenen Kolbens im Dunkeln wird das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärkelösung zurücktitriert. 1 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ entspricht 0,00198 g (log = 0,29667 — 3) Se.

9. Bisweilen kann die Aufgabe gestellt werden, in Pyriten **Kohlenstoff** zu bestimmen, nämlich in solchen, die aus den Steinkohlen ausgelesen werden und englisch als „coal-brasses" bezeichnet werden (vgl. Lunge, Sodaindustrie, 4. Aufl., I, 69). Dies geschieht nach Treadwell und Koch (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 173; 1903) durch Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse im Porzellanschiffchen unter Vorlage einer Schicht von 30 ccm Kupferoxyd und 25 cm Bleisuperoxyd zur Zurückhaltung des Schwefels; kürzer und bequemer durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure. Sie wenden dazu das Verfahren von Corleis an (Stahl und Eisen **14**, 587; 1894; vgl. Bd. 2, S. 472 der 6. Aufl. dieses Werkes), doch leiten sie das Gas nach Verlassen des Zersetzungskolbens durch eine 10 cm lange Röhre mit glühendem Kupferoxyd, dann durch 10 cm festes Chromtrioxyd, dann durch zwei kleine U-Röhren, jede 3 ccm einer Lösung von Chromtrioxyd in konzentrierter Schwefelsäure enthaltend, dann durch ein Rohr, enthaltend mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtete

Glasperlen, hierauf zwei Chlorcalciumröhren und schließlich zwei gewogene Natronkalkröhren. Diese Methode gab identische Resultate mit der Elementaranalyse.

10. Manchmal wird erforderlich die **Unterscheidung von Schwefelkies und Magnetkies (Pyrrhotit)**, Fe_7S_8, besonders in amerikanischen Erzen. Nach Cone (Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 404; 1894) zerreibt man das Erz, bis es durch ein Sieb von 60 Maschen pro Zoll (24 pro Zentimeter) geht, nicht feiner, breitet das Pulver auf Glanzpapier aus, nimmt den Magnetkies mittels eines Magneten heraus, klopft diesen gelinde zur Entfernung des mechanisch anhängenden Pyrits, legt den Anker an und bürstet den Magnetkies besonders ab. Dies wiederholt man fünf- bis sechsmal und bestimmt den Schwefel in den getrennten Anteilen.

IV. Zinkblende[1]).

1. **Gesamtschwefel.** a) Trockene Methoden. Man schmilzt in einem Dillingertiegel (vgl. S. 703) 0,625 g des feingepulverten Musters, gemengt mit etwa 6—8 g Natriumsuperoxyd (schwefelsäurefrei) zuerst bei schwacher Flamme, zuletzt stärker, bis die Masse dünnflüssig geworden ist, läßt erkalten und übergießt den Tiegel samt Inhalt in einem Becherglase mit kaltem Wasser. Wenn keine Reaktion mehr stattfindet, spült man die Flüssigkeit mit dem suspendierten Eisenoxyd in einen 250-ccm-Kolben, wäscht nach, läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf, mischt und gießt das Ganze in einen trockenen Meßzylinder von gleichem Inhalt. Nachdem das Eisenoxyd sich möglichst gut abgesetzt hat, entnimmt man 200 ccm der klaren Flüssigkeit, neutralisiert (Methylorange als Indicator), versetzt mit noch 2—3 ccm Salzsäure im Überschuß und kocht bis zum Verschwinden des auftretenden Chlors. Hierauf läßt man in einem Guß in die kochende Flüssigkeit eine ebenfalls kochende Lösung von Bariumchlorid (15 ccm einer $10^0/_0$igen Lösung auf 100 ccm verdünnt) zufließen, kocht noch eine Minute und läßt in der Wärme absetzen. Der Niederschlag wird dreimal durch Dekantation mit ca. 100 ccm heißem Wasser, später noch auf dem Filter gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. (1 Teil $BaSO_4$ = 0,1373 g (log = 0,13780 — 1) (mitgeteilt von V. Haßreidter).

Bei bleireichen Blenden ist auf das Auswaschen des Bariumsulfates besondere Sorgfalt zu verwenden, und es ist dasselbe so lange fortzusetzen, bis eine Probe des Filtrates keine Reaktion mehr auf Blei gibt.

Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 23; 1906) haben ihre Methode zur Schwefelbestimmung in Abbränden (s. S. 750) auch auf ungeröstete (grüne) Zinkblende ausgedehnt und empfehlen folgenden Arbeitsgang: 0,3206 g Blende, 2,000 g Natriumbicarbonat (dessen Titer vorher bestimmt wurde), 2 g Kaliumchlorat, 2 g schwefelfreies Eisenoxyd

---

[1]) Über die Bewertung von Zinkblende vgl. man Rzehulka (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 484; 1910), sowie Paul, Metall und Erz 17 [N. F. 8], 439; 1920; über Blenderöstverträge Paul, ebenda 15 [N. F. 6]. 371; 1918.

werden im Nickeltiegel 10 Minuten lang mit ganz kleiner Flamme und 30 Minuten bei allmählich steigender Hitze bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens erhitzt. Der Tiegelinhalt wird in eine Porzellanschale entleert und nach Zusatz von chlormagnesiumfreiem Kochsalz filtriert und mit Salzsäure titriert. Wenn 2,000 g Bicarbonat A ccm und die Lösung der Schmelze beim Rücktitrieren B ccm von $n/_1$-Salzsäure brauchen, so ergibt sich der Schwefelgehalt in Prozenten = 5 (A—B), bei Anwendung von $n/_5$-Säure = (A—B).

Nach Koelsch (Chem. Ztg. 40, 174; 1916) gibt die Natriumsuperoxydmethode mit der Methode von Lunge-Stierlin übereinstimmende Werte.

b) Nasse Methode. Man übergießt 0,5 g des aufs feinste gepulverten Musters mit etwa 20 ccm eines Gemisches von 3 Teilen konzentrierter Salpetersäure + 1 Teil konzentrierter Salzsäure oder aber mit Brom gesättigter Salzsäure, läßt über Nacht bedeckt stehen, dampft bis zur Trockne ab, setzt einige Kubikzentimeter Salzsäure und 50 ccm Wasser zu, filtriert heiß und fällt mit Bariumchlorid in einem Gusse, bei größeren Mengen von Eisen nach Fällung desselben durch Ammoniak, wie S. 698 beschrieben. Die Eisenfällung kann nach Scheidler (Chem. Ztg. 41, 580; 1917) unterbleiben, wenn man auf 1 g Röstblende zur Reduktion des Ferrisalzes 5 g Kaliumbromid und 3 g Hydrazinsulfat zusetzt.

Da bei Zinkblende- und Kupferkiesaufschluß sehr häufig Abscheidung von schwer oxydierbarem Schwefel statthat, empfiehlt Hawley (Chem. Zentralbl. 1919, II, 143) folgende Aufschlußweise: 0,5—1 g der Probe werden mit 10 ccm einer 20%igen wässerigen Lösung von Natriumchlorat und 7—10 Tropfen einer Mischung von Brom-Eisessig (zu gleichen Teilen) versetzt. Hierauf fügt man 10 ccm mit Kaliumchlorat annähernd gesättigter Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzu, schüttelt und kühlt wenn erforderlich.

Jensch (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 155) macht darauf aufmerksam, daß bisweilen silicathaltige Blenden vorkommen, die den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden hartnäckig widerstehen.

Nach Thiel (Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 85; 1903) findet man bei Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart größerer Mengen von Zink infolge der Bildung von Komplexsalzen durch Fällung mit Bariumchlorid zu wenig (bei äquivalenten Zinkmengen 0,33%). Dies könne vermieden werden, wenn man vor dem tropfenweisen Zusatz des Bariumchlorids alles Zink mit Ammoniak als Hydroxyd genau abscheidet und es vor dem Filtrieren des gemeinschaftlichen Niederschlages durch wenig überschüssige Salzsäure wieder auflöst.

Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1923, 1929; 1905) haben die Angaben von Thiel nachgeprüft, aber in keinem Falle zinkfreie Bariumsulfatniederschläge erhalten. Aus den Versuchen von Lunge und Stierlin sind folgende Schlüsse zu ziehen: Wenn neben Zinksulfat und freier Säure kein Ammonsalz vorhanden ist, so erhält man bei langsamer Fällung mit Bariumchlorid richtige Resultate. Die Gegenwart von Ammonsalzen bewirkt aber einen

erheblichen Fehler durch Lösung von Bariumsulfat, weshalb hier die rasche Fällung infolge Kompensation durch okkludiertes Bariumchlorid richtige Werte ergibt.

Zinkblenden lassen sich auch ähnlich, wie S. 705 beschrieben, durch Titration des bei der Zersetzung mit Salzsäure entbundenen Schwefelwasserstoffs analysieren. Die Zersetzung wird in einer Wasserstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre durchgeführt. Enthält die Blende Eisensalze, so wird die Zersetzung bei Gegenwart von Zinnchlorür vorgenommen und der entweichende Schwefelwasserstoff behufs Rückhalten von Zinnchlorür mit Wasser gewaschen (vgl. de Keghel, Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 659).

2. Zink. Der Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute hat beschlossen (Metall u. Erz **17** [N. F. 8], 452; 1920), daß für Schiedsanalysen nur folgende Methoden anzuwenden sind:

1. Gewichtsanalytische Zinkbestimmung durch Fällung von Zink aus schwach schwefelsaurer Lösung;
2. die Ferrocyankalium-Methode;
3. die vereinheitlichte Schaffner-Methode [1]).

In nachfolgendem sind nach obigen Beschlüssen die Richtlinien, welche allgemeine Geltung für sämtliche Zinkbestimmungsmethoden haben, angeführt:

1. Die für die Analyse bestimmte Durchschnittsprobe wird „analysenfein" gepulvert und dann bei 100° getrocknet.
2. Proben von calciniertem Galmei, gerösteten Blenden und gewissen hochgeschwefelten Blenden müssen vollständig getrocknet in gut verschließbaren Glasflaschen angeliefert werden.
3. Der Aufschluß von Erzen hat so zu geschehen, daß der Rückstand kein Zink mehr enthält, was durch Abrauchen der Probe mit Schwefelsäure zu erreichen ist. Fluorhaltige Blenden sollen nicht in Glasgefäßen aufgeschlossen werden, die Zink enthalten.
4. Auf einen Cadmiumgehalt wird bei Erzen in der Regel keine Rücksicht genommen, da dies die Analysierung sehr erschwert und leicht unsicher macht. In Fällen, in denen ein nennenswerter Cadmiumgehalt zu erwarten ist, müßte derselbe in besonderer Einwage bestimmt werden.

---

[1]) Von den beiden Modifikationen der Schaffnerschen Methode werden mit der Normal-Schaffner-Methode (früher als belgische Methode bezeichnet) sichere und richtigere Resultate erhalten, als mit der deutschen Methode, s. die Feststellungen von Haßreidter (Zeitschr. f. anal. Chem. **56**, 311, 506; 1917) und Orlik (ebenda S. 141), sowie Fenner und Rothschild (ebenda S. 384) gegenüber den Angaben von Patek (ebenda **55**, 427; 1916). Zusammenfassende Darstellungen über Zinkbestimmungsmethoden finden sich bei Nissenson „Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze", ferner Nissenson und Kettembeil (Chem. Ztg. **29**, 951; 1905), Brunck (ebenda **27**, 399; 1903; **28**, 510; 1904; **29**, 858; 1905; **30**, 777; 1906; **31**, 567; 1907; **32**, 549, 562; 1908), sowie Peters (Glückauf **55**; 101 u. ff.; 1919).

5. Die zur Titration gelangende Lösung soll alles im Erz vorhanden gewesene Zink enthalten (bei der Kompensationsmethode nicht gültig).
6. Erz- und Titerlösung sind in bezug auf den Gehalt an Zink, Salzen, Säuren oder freiem Ammoniak möglichst gleichwertig herzustellen.

I. Titrimetrische Methoden.

A. Schwefelnatriummethoden nach Schaffner.

a) Normal-Schaffner-Methode[1]
(oft als „Belgische“ Methode bezeichnet).

Prinzip: 1. Das Zinkerz wird derartig mit Säuren aufgeschlossen, daß ein zinkfreier Rückstand bleibt.

2. Es wird eine ammoniakalische Zinklösung hergestellt, welche frei ist von Bestandteilen, die bei der Titration mit Schwefelnatrium stören.

3. Eisen wird nur einmal gefällt.

4. Der durch die einmalige Eisenfällung bedingte Zinkverlust wird durch Zusatz von Eisen zum Titer ausgeglichen.

5. Titer und Probe werden gleichzeitig nebeneinander titriert.

Bereitung der Erzlösung: 1,25 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Erzes werden zuerst mit Königswasser aufgeschlossen und dann mit 5 ccm Schwefelsäure (1:1 Vol.) eingedampft, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Den Trockenrückstand nimmt man mit 10 ccm konzentrierter HCl (1,09 spez. Gew.) und 20—30 ccm H_2O auf, erwärmt, bis die Salze gelöst sind und fügt nun starkes H_2S-Wasser hinzu, um Cu, Pb usw. auszufällen. Von gutem H_2S-Wasser genügen hierzu ca. 100 ccm. Man läßt bei gelinder Wärme, ohne aber zu kochen, einige Zeit stehen, bis die Fällung sich zusammengeballt hat und filtriert durch ein glattes Filter in einen geeichten 500 ccm-Meßkolben. Den H_2S-Niederschlag wäscht man mit einer lauwarmen Mischung von 10 ccm konzentrierter HCl (spez. Gew. 1,09) und 100 ccm Wasser, dem man etwas H_2S-Wasser zugefügt hat, aus, worauf man den Kolbeninhalt zum Kochen bringt (unter Zusatz von Siedesteinchen), um den H_2S zu verjagen. Zu der noch heißen Lösung fügt man 10 ccm konzentrierte HCl (spez. Gew. 1,09) und 5 ccm konzentrierte HNO_3 (spez. Gew. 1,4) hinzu, um das Eisen zu oxydieren. Hierauf stellt man kalt. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln nach und nach 60 ccm konzentrierte NH_3 (spez. Gew. 0,91) hinzu und, falls Mangan vorhanden, 5—10 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd. Man läßt über Nacht stehen. Bei manganfreien Erzen unterlasse man den H_2O_2-Zusatz. Anderen Tages füllt man bis zur Marke auf, mischt und filtriert 200 ccm = 0,5 g Einwage durch ein Faltenfilter ab, bringt die Lösung in ein Titrierglas und spült den Meßkolben mit 100 ccm Wasser nach.

[1]) Mitgeteilt von Dr. F. Bullnheimer, von dem Chemiker-Fachausschuß des Vereins Deutscher Metallhütten- und Bergleute angenommene Methode.

Bereitung der Titerlösung: Der annähernde Zinkgehalt ist in der Regel bekannt, wenn dies ausnahmsweise nicht der Fall ist, so muß er durch eine Vorprobe festgestellt werden. Man wiegt so viel chemisch reines Zink ab, daß Erzlösung und Titerlösung nicht mehr als 3% im Zn-Gehalt verschieden ausfallen, ferner eine dem Gehalt des Erzes an Eisen, Mangan und Tonerde entsprechende Menge Eisendraht, berechnet die für das Lösen von Zn und Fe annähernd nötige Menge an Säure, fügt diese, sowie das gleiche Quantum Säure, das bei der Erzbehandlung gebraucht wurde, hinzu, verdünnt nach dem Auflösen und fällt mit 60 ccm konzentrierter NH_3. Ist das Gewicht der Summe von Fe_2O_3, Mn_3O_4 und Al_2O_3, die bei der NH_3-Fällung entstehen, nicht bekannt, so muß man es durch eine Vorprobe ermitteln. Ein H_2O_2-Zusatz ist hier nicht nötig. Die Titerflüssigkeit wird dann genau wie die Erzlösung behandelt, so daß schließlich ebenfalls 200 ccm und 100 ccm Spülflüssigkeit in ein Titrierglas gebracht werden.

Titration: Man titriert Titer und Probe mit 2 geeichten Büretten nebeneinander unter Verwendung von glänzendem Bleipapier als Indicator, wobei das Tüpfeln gleichzeitig auf demselben Streifen des Reagenspapieres vorgenommen wird. Man läßt die Tropfen ca. 10 Sekunden auf das Papier einwirken, dann spült man ab und setzt die Titration fort, bis die Flecken von Titer und Probe gleichstarke Färbung aufweisen. Nach dem Ablesen überzeugt man sich von der Gleichwertigkeit von Titer- und Probelösung dadurch, daß man einseitig 0,2 ccm Na_2S-Lösung hinzufügt, wodurch eine Übertitration der anderen Lösung gegenüber sich bemerkbar machen muß. Die Schwefelnatriumlösung wird in solcher Stärke hergestellt, daß 1 ccm ca. 0,005 g Zink = 1% entspricht.

Bei Erzen von bekannter Herkunft und im wesentlichen sich gleichbleibender Zusammensetzung kann zwischen den beiden Parteien eine Korrektur vereinbart werden, welche den Eisenzusatz zum Titer erspart. So betrug z. B. für australische Zinkkonzentrate mit ca. 45% Zink das durch die einfache Eisenfällung bedingte Minus an Zink 0,35%.

Walker (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 325; 1904) erhitzt das Erz mit Salzsäure, dann Salpetersäure und endlich Schwefelsäure, schließt unaufgeschlossenes Erz durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat auf, oxydiert die Lösung mit Ammoniak und Natriumsuperoxyd und führt in der so erhaltenen Lösung die Zinkbestimmung durch.

Die Aufschließung des Zinkerzes nach Fr. Meyer (Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 391; 1894) ist ähnlich der unten bei der deutschen Methode beschriebenen.

b) Deutsche Methode[1]).

0.5 g des Erzes werden in einem Kolben mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht und dann mit 10 ccm eines Gemisches von 7 ccm verdünnter Schwefelsäure 1 : 2 und 3 ccm Salpetersäure 1,4 spez. Gew. abgeraucht, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der Rückstand wird mit wenig Wasser verdünnt, und, wenn Kupfer vorhanden, mit 5—7 ccm

[1]) Nach Angaben von H. Nissenson, s. hierzu Fußnote S. 729.

einer 10%igen Natriumthiosulfatlösung versetzt, aufkochen lassen und abfiltriert. Bei Gegenwart von Cadmium muß man mit Schwefelwasserstoff fällen. Das Filtrat wird, wenn Natriumthiosulfat oder Schwefelwasserstoff angewandt wurden, mit Bromwasser oxydiert, aufgekocht und mit 25 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925) Eisen, Mangan und Aluminium gefällt. Sodann filtriert man in ein Batterieglas ab, bringt den Trichter mit dem Filter wieder auf den Fällungskolben und löst den Niederschlag auf dem Filter mit ca. 10 ccm heißer, verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung versetzt man mit ca. 15 ccm Ammoniak, kocht auf, filtriert in dasselbe Batterieglas und wäscht den Niederschlag aus. (Oberschlesische Hütten führen die Ammoniakfällung sogar dreimal aus.) Das Filtrat bringt man auf das Volumen eines halben Liters. Die Lösung bleibt über Nacht stehen, während welcher Zeit der größte Teil des überschüssigen Ammoniaks aus dem weiten Gefäß verdunstet. Die Natriumsulfidlösung, mit der die Titration des Zinks vorgenommen wird, enthält etwa 40 g im Liter. Außerdem wird noch eine Messerspitze Natriumbicarbonat zugesetzt, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Zur Titerstellung werden zweimal je 0,2—0,25 g chemisch reinen Zinkes in Batteriegläsern mit 12 ccm verdünnter Salzsäure und 3 ccm Salpetersäure gelöst, die Lösung verdünnt, mit 25 ccm Ammoniak versetzt, auf ein halbes Liter aufgefüllt und gleichfalls über Nacht stehen gelassen. Ist bei der Titration die Ausfällung des Zinks beendet, so verursacht ein Tropfen der Flüssigkeit auf Bleipapier einen braunen Fleck. Von Wichtigkeit ist es, den Tropfen immer die gleiche Zeit (etwa 20 Sekunden) auf das Bleipapier einwirken zu lassen. Sodann nimmt man den Tropfen mit Hilfe eines zweiten, den man auf den ersten fallen und ablaufen läßt, weg. Bei einem ganz geringen Überschuß von Natriumsulfid hebt sich der dunkle Fleck deutlich vom Papier ab. Zur Kontrolle titriert man den einen Titer am Anfang, den anderen am Ende einer Reihe von Analysen und sorgt dafür, die Proben genau auf die Nuance des Fleckes zu titrieren, den man bei der Titration der Titer erhalten hat.

Als Schnellmethode empfehlen Nissenson und Neumann (Chem. Ztg. 19, 1624; 1895) folgenden Arbeitsgang: 1 g Blende, Galmei oder Zinkasche wird in einem Halbliterkolben mit 14 ccm Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches erhitzt, mit 6 ccm Salpetersäure oxydiert und die Lösung nach Zusatz von 14 ccm Schwefelsäure (1 : 2) 5—10 Minuten lang gekocht, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925), kocht auf, füllt bis zur Marke auf, filtriert 250 ccm ab und titriert.

B. Ferrocyankaliummethode von Galetti[1]).

(Bull. Soc. Chim. Paris [2] 2, 83; 1864; s. hierzu besonders De Koninck und Prost, Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 460, 564; 1896, und Nissenson und Kettembeil, Chem. Ztg. 29, 952; 1905, in

[1]) Hauptsächlich in den Vereinigten Staaten, Australien, aber auch auf Oberschlesischen Hütten angewandt.

beiden Abhandlungen zahlreiche Literaturangaben.) Die Ferrocyankaliummethode findet in England und Amerika häufig in der ihr von Schulz und Low (s. Low, Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 198; 1900; Waring, ebenda 26, 4; 1904; H. Salvin Pattinson, Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 228; 1905 und Seaman, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 205; 1907) gegebenen Modifikation Anwendung. De Koninck und Prost haben festgestellt, daß bei Zufügung von Ferrocyankalium zur Zinksalzlösung sich das Doppelsalz Kaliumzinkferrocyanür $[Fe_2(CN)_{12}]K_2Zn_3$ bildet, welches aber noch etwas Ferrocyanzink $[Fe(CN)_6]Zn_2$ enthält, das mit Ferrocyankalium sich allmählich nach:

$$3\,[Fe(CN)_6]\,Zn_2 + [Fe(CN)_6]\,K_4 = 2\,[Fe_2(CN)_{12}]\,K_2Zn_3$$

vollständig in Kaliumzinkferrocyanür umsetzt. Dieser Vorgang ist langsam verlaufend; Versuche haben ergeben, daß 15 Minuten hinreichen, um vollständige Umsetzung zu erreichen. Nach De Koninck und Prost ist es vorteilhaft, mit einem Überschuß von Ferrocyankaliumlösung zu arbeiten und nach einer Viertelstunde mit einer bekannten Zinklösung zurückzutitrieren. Chlorammonium sowie Salzsäure in größeren Mengen bedingen einen Mehraufwand von Ferrocyankalium, so daß für genauere Versuche Titerstellung und Titration unter gleichen Bedingungen anzustellen sind. Ammonnitrat sowie Brom vermögen einen Teil des Ferrocyankaliums zu Ferrisalz zu oxydieren, und da letzteres Zink nicht fällt, so resultiert ein Mehrverbrauch an Ferrocyanür. Diesem Einfluß läßt sich durch geringen Zusatz von Natriumsulfid entgegenwirken. (Nissenson und Kettembeil (l. c.) konnten einen Einfluß der Oxydationsmittel nicht finden.) Mangan muß vorher abgeschieden werden, da es ebenfalls von Ferrocyankalium gefällt wird.

a) Von der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute als Schiedsmethode empfohlene Ausführungsform der Ferrocyankaliummethode [1]).

Vorbereitung der Proben. Die rohen oder gerösteten bzw. calcinierten Erze werden durch ein Sieb von $^1/_2$ mm Maschenweite geschlagen, dann noch innig fein gerieben, bei 100° C getrocknet und davon 1 g zur Einwage gebracht. Bei Zinkaschen wird von der bei 100° C getrockneten Probe ein Durchschnitt von 100 g abgewogen, dieser ebenfalls durch ein Sieb von $^1/_2$ mm Maschenweite geschlagen und das Verhältnis zwischen Grobe und Feine gewichtsmäßig festgestellt. In diesem Verhältnis wird dann die Einwage von 5 g Grobes + Feines gemacht.

Lösen der Proben. Die abgewogene Probe wird in einem Erlenmeyerkolben von 350 ccm Inhalt mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) erwärmt, so lange, bis alles darin Lösliche gelöst ist, d. h. bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Dann werden 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) zugesetzt und weiter gekocht bis auf ca. 1 ccm Flüssigkeitsrückstand. Darauf werden 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (5 Vol.-Teile konzentrierte H_2SO_4 + 3 Vol.-Teile H_2O)

[1]) Nach Vorschlag von Herrn Dr. Lindt, Lipine O.-S. Schlesische Akt.-Ges. f. Bergbau und Zinkhüttenbetrieb.

zugesetzt und es wird weiter eingedampft. Das Abrauchen mit Schwefelsäure wird nicht bis zum Verschwinden der Schwefelsäure fortgesetzt, weil ein größerer Rückhalt an Schwefelsäure in der Lösung ein weit geringeres Festhalten von Zink durch den mit Ammoniak erhaltenen Eisenniederschlag bewirkt, so, daß bei einem Eisengehalt bis zu 5% in der Probe nur eine einmalige Eisenfällung nötig ist; allerdings muß der Eisenniederschlag mit heißem ammoniakhaltigem Wasser viermal ausgewaschen werden. Das Abrauchen ist bei kräftiger Entwicklung der H_2SO_4-Dämpfe so lange fortzusetzen, bis kein Rückhalt von Salpetersäure in der Lösung vorhanden ist. Dies ist nach ca. 7 Minuten der Fall. Wird zu kurze Zeit mit H_2SO_4 abgeraucht und setzt man zu dem noch etwas warmen Kolbeninhalt H_2O zu, so kann man deutlich den Geruch von Salpetersäure wahrnehmen. Eine derartige Probe gibt stets zu hohe Resultate, der Farbenumschlag ist unklar oder tritt gar nicht ein; die Probe ist deshalb nicht weiter zu bearbeiten.

Trennung des Zinks von den die Titration beeinflussenden Körpern. Da Pb ohne feststellbaren Einfluß ist und Cd erst in Mengen von mehr als 2% in salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium einen Niederschlag zu geben beginnt, ist bei oberschlesischen Erzen eine Behandlung der Probe mit H_2S nicht vonnöten. Andere schädliche Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe sind in bekannter Weise zu entfernen.

Die abgerauchte und abgekühlte Probe wird mit 50 ccm H_2O versetzt, bis zur Lösung des Löslichen gekocht, dann wieder vollständig abgekühlt, mit einigen Kubikzentimeter Bromwasser und mit Ammoniak im mäßigen (10 ccm) Überschuß versetzt, einige Minuten sich selbst überlassen, und dann kurz aufgekocht, so zwar, daß die Umsetzung des Broms quantitativ ist; man kocht nicht zu lange, damit der Eisenhydroxydniederschlag nicht schleimig und schwer filtrierbar wird. Man erkennt den richtigen Zeitpunkt daran, daß der auftretende Schaum nicht fein, sondern großblasig ist. Nach kurzem Absitzenlassen des Eisenhydroxydniederschlags wird die Lösung in einen Erlenmeyerkolben von 850 ccm Inhalt filtriert und

1. bei mehr als 5% Eisen in der Probe der Eisenhydroxydniederschlag mit heißem H_2O zweimal gewaschen, in den Lösungskolben zurückgespritzt, mit ca. 5 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) gelöst, einige Kubikzentimeter Bromwasser zugesetzt, Ammoniak im mäßigen Überschuß zugesetzt, gekocht, filtriert und zweimal mit heißem H_2O ausgewaschen;

2. bei weniger als 5% Eisen in der Probe der Eisenhydroxydniederschlag mit heißem ammoniakhaltigem H_2O viermal gewaschen.

Bei Zinkaschen wird nach dem Aufnehmen der abgerauchten Probe mit H_2O und dem Aufkochen der Kolbeninhalt in einem 500-ccm-Meßkolben umgefüllt, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und 50 ccm (= ½ g Einwage) wie oben und zum Schluß nach 2 behandelt.

Die erhaltene ammoniakalische Zinklösung wird mit HCl (spez. Gew. 1,19) neutralisiert, so daß ein hineingetanes kleines Blättchen Lackmuspapier gerade rot geworden ist. Dann wird die Flüssigkeitsmenge in

dem vorher mit einer Marke versehenen Kolben auf 450 ccm verdünnt, genau 10 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) zugesetzt, zum Sieden erhitzt und titriert.

Die Titration. Als Indicator dient eine 1%ige Ammonmolybdatlösung. Auch eine Uranacetatlösung kann dazu verwendet werden, doch ist bei dieser wegen ihrer starken grüngelben Farbe der braune Farbenton nicht so gut zu erkennen wie bei der farblosen Ammonmolybdatlösung und die Bildung des braunen Niederschlages tritt auch nicht so augenblicklich ein wie bei ersterer. Beim Titrieren läßt man in die siedendheiß vom Brenner genommene Zinklösung die Ferrocyankaliumlösung einlaufen, bei Erzen von ungefähr bekanntem Zinkgehalt bis auf 1—2 ccm der nötigen Menge, schüttelt kräftig um und setzt dann vorsichtig weitere Mengen zu, bis man sieht, daß die neuzugesetzte Titerflüssigkeit im Kolbeninhalt, der eine graublaue Färbung hat, an der Einlaufstelle einen größeren Kreis von hellbrauner Färbung bildet, schüttelt wieder und wiederholt den Zusatz von Titerflüssigkeit, bis der Kolbeninhalt schon fast weißhellbraun geworden ist. Durch Tüpfeln überzeugt man sich, daß noch kein Überschuß vorhanden ist. Man setzt nun von 2 zu 2 Tropfen zu (= 0,1 ccm) und hat nach höchstens 4 Tropfen den klaren Umschlag des Kolbeninhalts ins Weißhellbraune und beim Tüpfeln eine schwache, aber leicht und klar erkennbare Braunfärbung des Ammonmolybdats. Weiterer Zusatz von 2 Tropfen zeigt deutlich, daß schon um 0,1 ccm übertitriert ist.

Die Titrierlösung. 564 g Ferrocyankalium (pur. cryst. D.A.B. V. von Merck, Darmstadt) zu 13 l gelöst, zeigen pro 1 ccm Lösung bei 1 g Erzeinwage fast genau 1% Zink an.

Die Titerstellung. Von metallischem Zinc. puriss., chem. rein (v. Merck, Darmstadt) wird eine der im Erze enthaltenen Zinkmenge auf 1—2% nahekommende Menge in einen Erlenmeyerkolben (850 ccm Inhalt) eingewogen, 100 ccm Wasser, 5 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) (entsprechend den 5 ccm beim Lösen des Eisenhydroxydniederschlags nach der ersten Fällung) und 10 ccm verdünnter H_2SO_4 (5 Vol.-Teile konzentrierter H_2SO_4 + 3 Vol.-Teile H_2O) zugesetzt und zum Lösen beiseite gestellt. Nach beendeter Lösung werden Uhrglas und die Wandungen des Kolbens abgespült, Bromwasser (wegen der im Ammoniak enthaltenen Fremdkörper) und Ammoniak im mäßigen Überschuß zugesetzt, aufgekocht, bis das feine Schäumen aufhört, mit Salzsäure neutralisiert, auf 450 ccm verdünnt, 10 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) zugesetzt, zum Sieden erhitzt und wie oben titriert.

b) Titrationsmethode nach Schulz und Low (Journ. Soc. Chem. Ind. 11, 846, 1892; Chem. News 67, 5, 17; 1893; Low, Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 198; 1900; Demorest, Chem. Zentralbl. 1913, I, 1894). Genau 0,5 g des Erzes werden in einem ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 2 g Kaliumnitrat und 5 ccm konzentrierter Salzsäure behandelt. Man dampft bis zur Hälfte ein, gibt 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorat in starker Salpetersäure zu und verdampft zur Trockne unter fortwährender Bewegung über freier Flamme,

um Stoßen zu vermeiden. (Das Kaliumnitrat verdünnt den Rückstand und begünstigt die spätere Extraktion des Zinks.) Man läßt erkalten, setzt 30 ccm einer ammoniakalischen Salmiaklösung (200 ccm Ammonchlorid in 500 ccm starkem Ammoniak und 350 ccm Wasser gelöst) hinzu, kocht zwei Minuten schwach, filtriert dann durch ein Filter (9 cm Durchmesser) und wäscht mit einer ammoniakalischen Salmiaklösung (100 g Salmiak, 50 ccm konzentrierten Ammoniak mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt). Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert und ein Überschuß von 6 ccm konzentrierter Säure zugefügt[1]). Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 150 ccm werden 50 ccm kalt gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, wodurch Kupfer und Cadmium gefällt werden. Wenn nur wenig Niederschlag entsteht, braucht er nicht abfiltriert zu werden. Die Flüssigkeit A ist nun für die Titration fertig.

Bereitung der Ferrocyankaliumlösung. Man löst 22 g Ferrocyankaliumkrystalle in Wasser, verdünnt auf 1000 ccm und stellt auf folgende Weise ein: Genau 0,100 g Zink werden in einem ca. 400 ccm fassenden Becherglas mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und 10 g Ammonchlorid und 100 ccm kochendes Wasser zugefügt. Man titriert nun mit der Ferrocyankaliumlösung, bis ein Tropfen mit einer konzentrierten Urannitratlösung (ursprünglich wurde Uranacetatlösung verwendet) auf einer mit Vertiefungen versehenen Porzellanplatte bräunliche Färbung aufweist. Die Bildung des entstehenden Uranylferrocyanids erfolgt nach: $2(UO_2)(NO_3)_2 + K_4Fe(CN)_6 = (UO_2)_2Fe(CN)_6 + 4\,KNO_3$. 1 ccm der Lösung entspricht ungefähr 0,005 g Zn bzw. bei 0,5 g Erzeinwage ungefähr 1 %. Man liest den Bürettenstand ab, wartet noch einige Minuten und sieht nach, ob sich nicht in den vorhergehenden Tropfen die bräunliche Farbe entwickelt. In diesem Falle muß die Bürettenablesung entsprechend korrigiert werden. Ebenso muß durch einen blinden Versuch das Volumen der Ferrocyanidlösung, das bei Abwesenheit von Zink unter sonst gleichen Umständen die bräunliche Färbung hervorbringt, ermittelt und in Abzug gebracht werden.

Titration der Erzlösung. Man gießt ein Drittel der Flüssigkeit A ab und stellt es beiseite. Der Rest wird wie eben beschrieben titriert, hierauf wird der größere Teil der abgegossenen Portion zugefügt und wiederum der Endpunkt ermittelt. Endlich gießt man die letzten Kubikzentimeter der abgegossenen Portion zu, vollendet sorgfältig die Titration und korrigiert die Ablesung wie oben beschrieben.

H. S. Pattinson und Redpath (Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 228; 1905) empfehlen die Methode von Schulz und Low mit folgenden Abänderungen: Das Erz wird anfangs nur mit Salzsäure behandelt, erst später wird nach und nach Salpetersäure zugesetzt. Die Extraktion mit Ammoniak und Ammonchlorid wird zweimal durchgeführt, und zwar wird jedesmal mit 1 g NH_4Cl und 3—5 ccm NH_4OH für je 1 g Erz extrahiert. Das Auswaschen geschieht mit einer 5 %igen Ammonchloridlösung.

[1]) Gerade bei dieser Acidität erfolgt die Ausfällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff quantitativ, während das Blei in Lösung bleibt, aber auf die Titration keinen störenden Einfluß ausübt.

Nach der Schwefelwasserstoffällung (s. o.) wird nach Amsel (Farbenzeitchrift 1902, 42) bei einer Einwage von 0,5 g mit reinem Wasserstoffsuperoxyd (5 ccm 3%ige Lösung) oxydiert, 20 ccm 10%ige Weinsäure zugesetzt und 20 ccm konzentriertes Ammoniak zugefügt und nun in der Siedehitze die grünschwarze Lösung nach Schulz und Low titriert. Zweckmäßigerweise wird, wenn nicht schon Eisensalz zugegen, beim Zusatze der Weinsäure 1 ccm 10%iges Eisenchlorid zugesetzt, und nach dem Zusatz des Ammoniaks und nach erfolgtem Kochen so lange mit der Ferrocyansalzlösung titriert, bis ein Tropfen auf einer weißen Porzellanplatte mit Essigsäure versetzt, Blaufärbung (Berlinerblau) aufweist.

c) Andere Ausführungsformen. Nach der Modifikation von Springer (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 173; 1917) werden 2—5 g der Blende mit 20—25 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, erwärmt bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist, und unter Zusatz von 10 bis 25 ccm Salpetersäure weiter erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach Neutralisation der auf 200—400 ccm verdünnten Lösung mit Ammoniak wird nach dem Wiederansäuern mit 20—40 ccm Salzsäure Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 500 ccm, filtriert nach erfolgtem Durchschütteln, behandelt 50 ccm des Filtrats mit Bromwasser, erwärmt bis zur klaren Lösung, fällt mit 25 ccm Ammoniak das Eisen und Mangan und erhitzt bis zum beginnenden Sieden; entfernt dann sofort die Flamme und titriert mit Kaliumferrocyanidlösung, bis ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit in eine essigsaure Eisenchloridlösung (0,05 g $FeCl_3$ + 10 ccm Eisessig zu 100 ccm gelöst) getüpfelt durch Blaufärbung den Überschuß von Ferrocyankalium anzeigt. Das Volumen der zu titrierenden Lösung muß annähernd gleich dem des Titers sein.

Die Titerstellung der Ferrocyankaliumlösung geschieht, indem 0,25 g chemisch reines Zink mit 4—5 ccm Salzsäure (entsprechend der Probe) gelöst, mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt, mit 25 ccm Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer Kaliumferrocyanidlösung von 38,49 g chemisch reinen, wasserfreien Salzes in 1000 ccm titriert werden. 0,25 g Zink verbrauchen 24,9—25,0 ccm dieser Lösung.

Voigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 2195; 1911; 25, 205; 1912 und 26, 846; 1913; s. a. Haßreidter, ebenda 24, 2471; 1911) hat eine Schnellmethode ausgearbeitet, welche ähnlich der Ausführungsform der Ferrocyankaliummethode nach Seaman (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 205; 1907) ist (vgl. Offerhaus, Eng. Min. Journ. 95, 467; 1913). Voigt gibt folgende Vorschrift:

Je nach dem Zinkgehalt werden 1—3 g der feingepulverten Probe mit ca. 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und ca. 20—30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) aufgeschlossen. Bei kieselsäurereichen Produkten erfolgt die Aufschließung statt im Becherglas in der Reibschale, um die entstehende Kieselsäuregallerte mit dem Pistill zerdrücken zu können. Nach erfolgtem Aufschluß (zuweilen nach Kochen auf dem Sandbade) wird in einem 300-ccm-Kolben gespült, darin mit 50—60 ccm konzen-

triertem Ammoniak übersättigt, kurz aufgekocht, in fließendem Wasser abgekühlt und mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) zur Marke aufgefüllt. Man filtriert, schlägt in 100 ccm des Filtrats durch Zusatz von Bromwasser und Erhitzen zum Sieden das Mangan nieder[1]), fügt ohne zu filtrieren ca. 1 g Aluminiumgrieß zu und fällt bei schwachem Sieden das Kupfer aus. Man fügt dann ca. 5 ccm einer Lösung von Natriumsulfit (1 : 4) und einige Kubikzentimeter verdünnten Ammoniaks zu, erhitzt nochmals zum Sieden, filtriert sofort ab und benutzt zum Überspülen und Auswaschen ebenfalls eine verdünnte ammoniakalische Natriumsulfitlösung. Das Filtrat kann nach Schaffner titriert werden oder aber nach der Ferrocyankaliummethode, indem man es mit Salzsäure neutralisiert und mit 10 ccm verdünnter HCl (1 : 3) im Überschuß versetzt. Man arbeite stets mit dem gleichen Flüssigkeitsvolumen (ca. 150 ccm). Nach dem Erhitzen wird nach dem Vorschläg von Korte (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 2355; 1910) mit einer Lösung von 21,63 g Ferrocyankalium ($K_4FeCy_6 + 3\,H_2O$) und 14 g krystallisiertem Natriumsulfit zum Liter gelöst titriert. Die Titration wird in heißer Lösung ausgeführt und die Tüpfelprobe wird stets erst einige Sekunden nach Zugabe des Ferrocyankaliums unter ständigem Rühren gemacht. Als Indicator verwendet man eine Lösung von 9 g krystallisiertem Ammonmolybdat in 1 l Wasser. Eine deutliche Braunfärbung zeigt den Endpunkt der Reaktion an.

Über weitere Ausführungsformen der Zinktitration mit Ferrocyankalium s. bei Nissenson und Kettembeil (Chem. Ztg. 29, 952; 1905). In Stolberg wird nach diesen Autoren wie bei der deutschen Methode nach Schaffner (S. 731) das Erz aufgeschlossen und bis inklusive der Eisenfällung genau wie dort verfahren. Das Titerzink wird mit 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, auf etwa 200 ccm verdünnt, mit 10 ccm Ammoniak versetzt und ebenfalls über Nacht in der Wärme stehen gelassen. Die Analyse und Titer werden am nächsten Tage vor dem Titrieren mit 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, gut aufgekocht und heiß titriert. Als Indicator dient entweder eine 1%ige Urannitratlösung oder eine Ammonmolybdatlösung (9 g pro Liter). Da die Umsetzung nicht sofort vor sich geht, muß stets vor der Probenahme einige Zeit unter Umschütteln gewartet werden. Als Nachreaktion werden 0,2 ccm zugesetzt.

Über elektrometrische Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid s. Russel von Bichowsky (Chem. Zentralbl. **1918, I,** 1070).

Im Auftrage der American Chemical Society hat eine Kommission die vergleichende Untersuchung der einzelnen Methoden durchgeführt und Stone und Waring (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 262; 1907) berichten über die erhaltenen Ergebnisse (s. a. Lenher und Meloche, ebenda **35**, 134; 1913). Die im nachfolgenden beschriebene

[1]) Für die gewichtsanalytische Bestimmung nach Lösekann-Voigt (s. S. 744) wird, ohne zu filtrieren, der Kalk mit Ammoncarbonat, im Filtrat nach Abkühlung die Magnesia mit Ammonphosphat gefällt und das Zink durch „Verkochen" abgeschieden.

Aufschluß-Methode von Waring (ebenda 26, 4, 1904; Chem. Zentralbl. 1904, I, 694) ist für alle Zinkerze brauchbar (s. Jentsch, Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 153; 1894). Galmei, Willemit, Franklinit, Blende usw. werden mit Salzsäure oder Königswasser zersetzt und durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure die nitrosen Dämpfe vollkommen verjagt. Sind Zinkspinelle oder Aluminate zugegen, so wird der unlösliche Rückstand mit Soda-Boraxgemisch geschmolzen und die Lösung der Schmelze zur Hauptlösung zugesetzt. Silicate werden vor der Behandlung mit Salzsäure mit Soda geschmolzen. Die Kieselsäure kann in gelatinöser Form durch Filtration aus der Lösung entfernt und leicht ausgewaschen werden. Das Filtrat wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach angesäuert und durch 15—20 Minuten langes Kochen bei Gegenwart eines Streifens reinen Eisens alle bei der Schwefelwasserstoffällung mit dem Zink ausfallenden Metalle mit Ausnahme des Cadmiums gefällt. Soll nur Zink bestimmt werden, so wird mit Aluminium gearbeitet, wobei Blei, Cadmium und die Metalle der Kupfergruppe gefällt werden. Es wird nun in einen 300-ccm-Kolben filtriert, Methylorange zugefügt, sehr verdünnte Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion unter beständigem Schwenken zugesetzt, wobei die sich ausscheidenden Hydroxyde sich nicht mehr vollkommen lösen. Dann wird tropfenweise $50^0/_0$ige Ameisensäure (D. 1,12) bis zur bleibenden Rosafärbung und $^1/_2$ ccm im Überschuß zugesetzt, auf 200 bis 250 ccm verdünnt (100 ccm sollen nicht mehr als 0,15—0,2 g Zn enthalten) und auf ca. 80° erwärmt. Durch die heiße Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff in langsamem Strome geleitet. Das Zinksulfid wird abfiltriert und gewaschen, in ein großes Becherglas gespült, mit 10 ccm Salzsäure und heißem Wasser das zur Fällung benutzte Glas und das untere Ende des Einleitungsrohres abgespült und das saure Waschwasser allmählich durch das Filter auf den Niederschlag gebracht. Wenn das Volumen der Lösung 125—130 ccm beträgt, dann wird das Zinksulfid durch gelindes Erwärmen gelöst. Ist Cadmium zugegen, so kann bei einiger Übung das Zinksulfid vollkommen gelöst werden, bevor Cadmiumsulfid in Lösung geht. Die Lösung des Schwefelzinks in verdünnter Salzsäure wird auf 60° oder höher erwärmt, mit heißem Wasser auf 200—250 ccm gebracht, etwas Ammonchlorid zugefügt und mit Ferrocyankalium titriert.

Bei kleinen Zinkmengen wird der Zinksulfidniederschlag nach dem Veraschen des noch feuchten Filters in einer Muffel bei niederer Temperatur (ca. 450°) in Zinkoxyd übergeführt (s. S. 743).

Über die Zinkbestimmung in Lithopone vgl. man auch Bd. IV; Anorganische Farbstoffe.

C. Andere Titrations-Methoden.

Rupp (Chem. Ztg. 34, 121, 1910) bestimmt Zinkion volumetrisch nach der Gleichung: $ZnCl_2 + 4\,KCN = ZnK_2(CN)_4 + 2\,KCl$. Als Endpunkt dient die Trübung, die entsteht durch Umsetzung des komplexen Kaliumzinkcyanids mit überschüssigem Zinksalz unter Bildung von

Zinkcyanid nach: $ZnK_2(CN)_4 + ZnCl_2 = 2\,Zn(CN)_2 + 2\,KCl$. Großmann und Hoelter (ebenda S. 181) bedienen sich der gleichen Reaktion, bestimmen aber den Endpunkt durch Verschwinden eines Niederschlages von Silberjodid, der durch Zusatz einige Tropfen Kaliumjodidlösung und Silbernitratlösung erzeugt wird. Die Titration erfolgt in neutraler Lösung mit neutralem Kaliumcyanid unter Zusatz von Ammonchlorid, s. a. Löbel (ebenda S. 205), W. D. Treadwell (ebenda 38, 1230; 1914).

Taylor (Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 1294; 1910) empfiehlt bei Gegenwart von Eisen als Schnellmethode den Zusatz von 20 ccm gesättigter Ammonchloridlösung zu 5—10 ccm der Zinklösung, enthaltend 0,15 bis 0,25 g Zink. Hierauf wird mittels $n/_2$-Natriumbicarbonatlösung neutralisiert (Methylorange!), mit 100 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und wieder mit $n/_2$-Bicarbonatlösung titriert, bis der Niederschlag eine entschieden schokoladenbraune Färbung angenommen hat. Jeder Tropfen der $NaHCO_3$-Lösung gibt einen schwarzen, schnell verschwindenden Niederschlag; entsteht dieser nicht, dann ist zu wenig Schwefelwasserstoff vorhanden. 1 ccm $n/_2$-$NaHCO_3$ entspricht 0,01634 g (log = 0,21325 — 2) Zink. Kupfer, Blei und Wismut dürfen nur in Spuren vorhanden sein, Eisenoxydsalze müssen zuvor mit Eisen oder Schwefeldioxyd zu Ferrosalzen reduziert werden, das Volumen der Zinklösung einschließlich dem Schwefelwasserstoffwasser soll bei 0,1—0,3 g Zink 150 ccm, bei weniger Zink nicht mehr als 70—80 ccm betragen und die zu titrierende und die zum Einstellen dienende Lösung sollen ungefähr gleiche Konzentration besitzen. Die Lösung des Bicarbonats (42 g im Liter) wird eingestellt gegen eine Lösung, die 0,15—0,25 g Zink, 20 ccm konzentrierter Salmiaklösung und 0,1 g Ferrosulfat enthält.

Houben (Ber. 52, 1613; 1919) ermittelt den Zinkgehalt, indem er der genau neutralisierten, nicht stärker als $n/_5$normalen (bei $ZnCl_2$-Lösung nur $n/_{0,06}$ normalen) Zinklösung etwas reines $FeSO_4$ oder Mohrsches Salz zufügt, säurefreien Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet und die entstandene Säure mit $n/_5$-Borax- oder Sodalösung bestimmt. Als Indikator dient das Auftreten von dunklem Schwefelzinkeisen, das am Neutralisationspunkt der Säure gebildet wird.

Zinkammonphosphat (s. S. 744) wird nach Artmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 54, 94; 1915) nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser mit verdünnter, heißer 6/n-reiner, ammoniak- und nitritfreier Schwefelsäure gelöst, die Lösung gekühlt, mit ammoniakfreier Natronlauge bis zum Wiederlösen des Niederschlages übersättigt und mit Hypobromitlauge (40 g Brom auf 1 l 1,5 n-NaOH) im Überschuß versetzt (20 ccm auf 0,1 g Zink). Man verjagt Stickoxyde durch Zusatz von 10—15 ccm n/4-Sodalösung, fügt Kaliumjodid im bedeckten Erlenmeyerkolben zu, säuert mit Normalschwefelsäure vorsichtig an und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Auf 100 ccm Waschwasser des Zinkammonphosphats ist eine Korrektur von 0,0005 g Zink anzubringen.

II. Gewichtsanalytische Methoden.

A. Bestimmung als Sulfid (vgl. S. 729). Methode von Finkener-Schneider (empfohlen als Schiedsmethode vom Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, vgl. Nissenson, Untersuchungsmethoden des Zinks S. 77).

Man schließt 1,5 g des Zinkerzes mit heißem Königswasser auf, gibt verdünnte Schwefelsäure in Überschuß hinzu und verdampft, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten. Der dickflüssige Rückstand wird mit 50 ccm Wasser aufgenommen, Schwefelwasserstoff unter Erwärmen eingeleitet, der Niederschlag abfiltriert und mit verdünntem, mit Schwefelsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat kocht man den Schwefelwasserstoff weg, kühlt ab, verdünnt und neutralisiert mit Ammoniak, unter Benutzung von Methylorange oder von Kongorotpapier. Nun versetzt man mit einigen Tropfen (bei einem Volumen von 500 ccm 3—4 Tropfen) einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,12, verdünnt je nach dem Zinkgehalt die Lösung weiter so, daß 100 ccm nicht mehr als 0,1 g Zink enthalten, und leitet $1^1/_2$ bis 2 Stunden Schwefelwasserstoff ein. Wenn die Ausfällung des Zinksulfids erst nach $^1/_4$ Stunde beginnt, oder noch später, dann enthält die Flüssigkeit zu viel freie Säure; man erkennt dies auch später daran, daß sich reichliche Mengen von Zinksulfid ziemlich fest anhaftend an der Wandung des Glases absetzen. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man ab, bringt das Zinksulfid auf das Filter und wäscht es mit Wasser (200 bis 300 ccm) aus, in welchem man nach Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser etwa 5 g reines Ammonsulfat aufgelöst hat. Das Zinksulfid wird getrocknet, möglichst vom Filter getrennt, letzteres in einem Roseschen Tiegel vorsichtig verascht, das Zinksulfid nach dem Erkalten des Tiegels hinzugebracht und mit Schwefel im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Das Filtrat vom Zinksulfid wird eingeengt, mit Bromsalzsäure oxydiert und mit Ammoniak übersättigt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags prüft man das Filtrat mit Ammoniumsulfid auf Zink.

Das gewogene Zinksulfid wird auf Reinheit geprüft. Man löst es in verdünnter Salzsäure, kocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und filtriert. Das Filtrat oxydiert man mit Bromsalzsäure und macht mit Ammoniak alkalisch. Falls ein Niederschlag (Al, Fe und Mn) entsteht, ist die Fällung zu wiederholen. Das Filtrat prüft man mit Ammoniumsulfid und Salzsäure auf Kobalt und Nickel. Etwaige Verunreinigungen sind zurückzubestimmen.

Methode von Schneider (Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 29, 523; 1881). 1 g des getrockneten Erzes wird in einem Kölbchen mit langem Halse mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und bei Galmei mit 1 ccm, bei Blende mit 2 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und erhitzt, bis weiße Dämpfe von Schwefeltrioxyd entweichen. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit 70 ccm Wasser verdünnt. Geröstete Erze, überhaupt solche, welche in Salpeter-

Schwefelsäure nicht löslich sind, müssen vorerst in Salzsäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft werden.

In die heiße verdünnte Lösung wird ohne vorhergehende Filtration Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 Minuten langem Einleiten wird zum Kochen erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wieder vertrieben ist. Der Niederschlag, der aus den Sulfiden von Kupfer, Arsen, Antimon usw. besteht, wird filtriert und mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert wurde, gewaschen. Das Filtrat, welches ca. 200 ccm beträgt, wird kochend heiß mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt, der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder gelöst und nach dem Verdünnen auf 500—600 ccm das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Grund (ebenda 58, 591; 1911) läßt zur neutralen Zinklösung vorsichtig 50—100 ccm starkes Schwefelwasserstoffwasser fließen. Wenn der größere Teil des Niederschlages zu Boden gefallen ist, wird zur Vervollständigung der Fällung $^1/_2$—1 Stunde Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet. Nach 1—2 Stunden kann das Zinksulfid filtriert werden.

Zum Zwecke raschen Absetzens und leichteren Filtrierens des Zinksulfidniederschlages versetzt Schilling (Chem. Ztg. 36, 1352; 1912) die alkalische Zinklösung mit Benzolmonosulfosäure im Überschuß und leitet in die zum Sieden erhitzte Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein.

W. D. Treadwell (Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 461; 1913) erzielt leicht filtrierbare Niederschläge, indem er bei 0,15 g Zink auf 100 ccm Lösung 3—5 ccm Normalschwefelsäure zufügt. Nach 15 Minuten langem Schwefelwasserstoffeinleiten läßt man den noch nicht quantitativ abgeschiedenen Niederschlag weitere 15 Minuten an einem warmen Ort im verkorkten Erlenmeyerkolben stehen, kühlt vor dem Öffnen ab, filtriert und wäscht gründlich mit 2 $^0/_0$iger Ammonsulfatlösung, die etwas Schwefelwasserstoff enthält, aus.

Bei Fällung des Zinksulfids mit Schwefelammon empfiehlt Murmann (Sitz.-Ber. Wien. Akad. 107, 434; 1898) den Zusatz von Mercurichlorid, um einen dichten und schnell absetzenden Zinksulfidniederschlag zu erhalten.

Weiß (Inaug.-Dissertat. München 1906, Nissenson l. c. S. 77) hat die Fällung des Zinks in neutraler und schwach saurer Lösung studiert und stellt folgende Leitsätze auf:

1. Sulfatlösungen sind den Chloridlösungen vorzuziehen.

2. Die Konzentration einer Sulfatlösung ist ohne Einfluß auf die Vollständigkeit der Fällung. Dies gilt von $n/_{10}$-Lösungen abwärts, also für Lösungen, die höchstens 0,4 g Zinkoxyd in 100 ccm enthalten.

3. Lösungen von dieser Konzentration dürfen von Beginn an soviel freie Schwefelsäure enthalten, daß sie $^1/_{100}$ normal sind.

4. Man muß behufs vollständiger Fällung so rasch Schwefelwasserstoff einleiten (ca. 8 Blasen pro Sekunde), als ohne Gefahr für das quantitative Arbeiten möglich ist.

5. Man muß ca. 40 Minuten einleiten, um vollständige Fällung zu erzielen.

6. Bei Temperaturen über 50° ist die Fällung unvollständig. Bei Zimmertemperatur fällt das Zink in einer für die Filtration geeigneten Form heraus.

7. Zum Auswaschen des Niederschlags genügt Wasser, bei Verwendung von Gooch-Tiegeln nur eine sehr geringe Menge.

Bornemann (Zeitschr. f. anorg. Chem. 82, 216; 1913) fällt mit dem Zinksulfid aus monochloressigsaurer oder essigsaurer Lösung durch Zusatz von Natriumsulfid Schwefel, wodurch genaue und sehr rasche Zinkbestimmungen ermöglicht werden.

Nach Nissenson und Kettembeil (l. c.) wird bei der Stolberger Gesellschaft wie bei der deutschen Ausführung der Schaffnerschen Methode (s. S. 731) aufgeschlossen und nach der Eisenfällung in einen Erlenmeyerkolben filtriert. Dann werden 10 ccm Eisessig zugesetzt, erwärmt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, in der Wärme $^1/_4$ Stunde stehen gelassen, nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet, absitzen gelassen, filtriert und gut ausgewaschen.

Über die Fällung von Zinksulfid aus Alkalizinkatlösung mit Schwefel vgl. Pipereaut und Vita (zit. Peters, Glückauf 55, 106; 1919).

Über andere gewichtsanalytische Methoden in essigsaurer Lösung vgl. Fresenius (Quantitative Analyse Bd. 2, S. 363) und Zimmermann (ebenda, S. 360), in ameisensaurer und citronensaurer Lösung vgl. bei Nissenson und Kettembeil (Chem. Ztg. 29, 953; 1905) und Fales und Ware (Chem. Zentralbl. 1919, IV, 992). Über Umwandlung von Zinksulfid in Zinksulfat vgl. Sullivan und Taylor (ebenda 1910, I, 57) sowie Fales und Ware (s. o.).

B. Bestimmung als Oxyd. Zinkcarbonat (gefällt z. B. mit Guanidincarbonat nach Großmann und Schück, Chem. Ztg. 30, 1205; 1906 oder mit Trimethylphenylammoniumcarbonat nach Schirm, ebenda 35, 1193; 1911), -nitrat, -oxalat lassen sich durch Glühen in Oxyd überführen. Die technisch wichtigste Methode ist die Umwandlung des Zinksulfids in Zinkoxyd durch Abrösten (Talbot, Amer. Journ. of Science [Sill., 2] 50, 244; 1871; Blount, Chem. Ztg. 17, 918; 1893; Hattensaur, ebenda 29, 1037; 1905; Bornemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 216; 1913). Weiß (Inaugural-Dissert. München 1906) fand, daß bei Anwendung eines Muffelofens die Abröstung bei ca. 850° leicht gelingt. Nach Bornemann muß man über 935° erhitzen. Quarzgeräte sind hierfür recht brauchbar. Die Muffel darf nicht rissig sein und reduzierenden Feuergasen Einlaß gewähren, nach außen muß sie offen bleiben.

Nach Volhard (Ann. 198, 331; 1879) läßt sich Zinkchlorid (ebenso auch Zinksulfid, ebenda 199, 6; 1879; Murmann, Monatsh. f. Chem. 19, 404; 1898) in Oxyd umwandeln, indem man die Lösung mit überschüssigem, reinen, gelben Quecksilberoxyd versetzt, am Wasserbade zur Trockne verdampft und unter einem gut ziehenden Abzuge zuerst gelinde, dann kräftiger erhitzt (s. a. Herting, Chem. Ztg. 27, 987; 1903).

C. Bestimmung als Zinkpyrophosphat. Methode von Lösekann-Voigt (s. Lösekann und Meyer, Chem. Ztg. **30**, 729; 1886; Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 2281; 1909, daselbst Literaturangaben).

2,5 g der feingepulverten Durchschnittsprobe werden zuerst mit ziemlich konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, dann etwas konzentrierte Salpetersäure, eventuell noch etwas konzentrierte Salzsäure zugefügt und auf dem Sandbade weiter erhitzt, bis der Rückstand rein weiß geworden. Man scheidet durch Eindampfen und wenigstens halbstündiges Erhitzen auf 115° die Kieselsäure ab, nimmt mit $2-2^1/_2{}^0/_0$iger Salzsäure auf, filtriert, wäscht zuerst mit der gleichen Säure heiß (Filtrat A), dann mit Wasser aus. Filtrat A wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat von den Schwefelmetallen vom Schwefelwasserstoff durch Abdampfen befreit und mit Salpetersäure oxydiert. Es wird auf 250 ccm aufgefüllt und für die weitere Analyse 50 resp. 100 ccm abgemessen. Zu einem aliquoten Teil wird Salzsäure zugefügt und dann in der Siedehitze mit überschüssigem Ammoniak Eisen und Aluminium gefällt, die Fällung nach Lösen in Salzsäure nochmals wiederholt, die Filtrate zur Abscheidung des Kalkes und des Mangans mit Ammoncarbonat in genügendem Überschuß versetzt, der Niederschlag heftig geglüht und wenn notwendig das Mangan nach Luchmann (Berg- und Hüttenmännische Rundschau **5**, 1, 17; 1908) titriert. Im Filtrate vom Kalk wird durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak und überschüssigem Ammonphosphat (1 : 10) das Magnesium zinkfrei gefällt, nach sechsstündigem Stehen filtriert, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Entweichen alles Ammoniaks unter Vermeidung des Zutritts schwefelwasserstoffhaltiger Luft „verkocht"; man kann aber das Zink auch durch genaue Neutralisation der Lösung abscheiden und durch Erhitzen in den krystallinischen Zustand überführen. Das Zink ist als leicht filtrierbares Zinkammoniumphosphat ausgefallen, das abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und nach vorhergehender Befreiung vom Filter zuerst über kleiner Flamme, dann vor dem Gebläse geglüht wird. 1 Teil $Zn_2P_2O_7 = 0{,}4289$ (log 0,63234 — 1) Teile Zink. Über eine andere Aufschlußmethode vgl. man S. 716. Über Löslichkeit des Zinkammonphosphats in Wasser und deren jodometrische Titration vgl. Artmann (Zeitschr. f. anal. Chem. **54**, 89; 1914 und **54**, 90, 95; 1915), sowie S. 740.

D. Über die Natriumphosphat-, Oxalat- und Carbonatbestimmungsmethode s. Nissenson und Kettembeil (l. c.) und Nissenson (Untersuchungsmethoden des Zinks).

III. Elektrolytische Methoden

(s. a. bei Nissenson und Kettembeil).

A. Methode von Nissenson mit Quecksilberkathode. (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 761; 1903; Chem. Ztg. **27**, 659; 1903; s. a. Böttger, Ber. **42**, 1824; 1909). Die Behandlung des Erzes geschieht anfänglich wie bei der deutschen Methode nach Schaffner (S. 731), nur wird, um möglichst

wenig Flüssigkeit zu haben, mit festem Persulfat oder Natriumsuperoxyd oxydiert. Das Flüssigkeitsvolumen darf 100 ccm nicht überschreiten, wenn man in der Platinschale arbeitet. Man versetzt mit genügender Menge Ammoniak, kocht auf, filtriert in die Platinschale, löst nach zweimaligem Auswaschen von Filter und Erlenmeyerkolben den Niederschlag nochmals, fällt und filtriert zum zweiten Male und fügt nun zum Elektrolyt 5 g Weinsäure. Als Kathode dient ein etwas gewölbtes Messingdrahtnetz von ca. 7 cm Durchmesser mit 400 Maschen pro qcm. Die Stromzufuhr geschieht durch einen Messingdraht von 1,5 mm Dicke, der mit dem Netz vernietet ist. Letzteres wird amalgamiert, indem man 1 Stunde lang Quecksilber mit 0,2 Ampere aus einer Quecksilberlösung darauf abscheidet. Die Elektrolyse dauert $1^1/_4$ Stunden bei 1,6 Amp. und 3,6 Volt und wird in heißer Lösung vorgenommen. Die Abscheidung ist tadellos, wenn kein freies Ammoniak vorhanden ist.

B. Elektrolyse mit bewegten Elektrolyten (s. Nissenson und Kettembeil [l. c.], ferner Nissenson, Monographie S. 68 und Kemmerer (ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 273; 1911, vgl. auch Peters, Glückauf 55, 103; 1919). Nach Kemmerer löst man 0,5 g Erz in gleichen Raumteilen starker Salz- und Salpetersäure, dampft zweimal mit Schwefelsäure ein, nimmt in 100 ccm Wasser auf, fällt heiß mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von 2—4 g Ammon hodanid und 4—5 Tropfen konzentrierte Salzsäure. Der Niederschlag wird sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, in wenig heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit 2 ccm Schwefelsäure fast vollständig abgeraucht. Hierauf wird auf 100 ccm verdünnt, 25 g Natriumhydroxyd zugesetzt und mit 5—6 Amp. (3,8—4,4 Volt) mit einer Nickelgazekathode von 160 qcm Oberfläche und einer propellerförmigen Anode, die sich 600 mal pro Minute dreht, 10—20 Minuten elektrolysiert. Spear und Strahan (vgl. Chem. Ztg. 36, 1135; 1912) verwenden auf 0,4 g Zink als Sulfat mit wenig freier Schwefelsäure 12 g Kaliumhydroxyd, verdünnen auf 125 ccm, kochen und elektrolysieren 30 Minuten mit 3 Amp. und 100 qcm Nickeldrahtnetz-Kathodenfläche bei rotierender Kathode. 7—8 Minuten vor Beendigung wird mit Eis auf 25° gekühlt, ohne Stromunterbrechung der Elektrolyt abgelassen und nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther der Niederschlag gewogen.

3. **Blei** [1]). Im ersten Stadium der Röstung bildet sich 6 PbO, 5 SO_3, das sich erst bei annähernd 1000° in PbO + SO_3 umsetzt [2]). Diese Umsetzung wird durch die Anwesenheit von Quarz in der Blende begünstigt. Über das Verhältnis von PbO und $PbSO_4$, die sich bei der Röstung bilden, läßt sich keine allgemein gültige Regel aufstellen.

Zur Bestimmung dieses Metalls werden die bei der Zinkbestimmung erhaltenen Schwefelmetalle mit ziemlich konzentrierter Schwefelnatriumlösung gekocht; man verdünnt, filtriert, wäscht aus, löst den Rückstand samt Filter in verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,2),

[1]) Nr. 3—9 teilweise mitgeteilt von V. Haßreidter.
[2]) Sprechsaalkalender 1918, 162.

filtriert, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ein und bestimmt das Blei als Sulfat.

1 Teil $PbSO_4$ = 0,6831 (log = 0,83449 — 1) Teile Pb.

Waring (Eng. Min. Journ. 78, 298; 1904; s. a. Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 342; 1905) löst je nach dem Bleigehalte 0,5—3 g in Salpetersäure und erhitzt hierauf mit 2—3 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach dem Verdünnen, Filtrieren, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Rückstand mit 15 bis 20 ccm heißer Ammoncarbonatlösung digeriert, das Bleicarbonat in 5—6 ccm heißem Eisessig gelöst und mit Ferrocyankaliumlösung (25 g in 2400 ccm Wasser) mit Uranacetat oder -nitrat als Indicator titriert und eine gestellte Zinkacetatlösung für die Rücktitration verwendet. Unter 50 mg Blei kann man gewichtsanalytisch bestimmen, indem man das Bleisulfat mit Ammonacetat in Lösung bringt, mit Salzsäure nachwäscht, mit Zink das Blei ausfällt und den Bleischwamm (nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier und über Schwefelsäure) wägt.

4. **Kalk und Baryt** (selten Strontium) werden stets bestimmt, da sie beim Rösten Schwefel bilden. Man löst 2,5 g Blende, wie bei Zink (S. 724) angegeben. Der Abdampfungsrückstand wird in wenig verdünnter Salzsäure und Wasser aufgenommen und diese Lösung mit 1—2 g Ammonchlorid versetzt, um das gebildete Calciumsulfat sicher in Lösung zu bringen. Man filtriert (Filtrat A), wäscht den Rückstand, spritzt ihn vom Filter ab und extrahiert ihn mit ammoniakalischem Ammontartrat, um das Bleisulfat zu entfernen. Dann glüht man den Rückstand, äschert das Filter ein und schmilzt in einem Platintiegel mittels Kaliumnatriumcarbonat. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen und Barium-(Strontium)carbonat durch Filtration getrennt. Letztere werden in wenig Essigsäure gelöst, die Lösung wird etwas verdünnt, auf 50—60° C erwärmt und mittels Ammonchromat gefällt. Nach einstündigem Absetzen in der Wärme filtriert man das gefällte Bariumchromat, das mit verdünnter kalter Ammonacetatlösung ausgewaschen wird. Bei niedriger Temperatur geglüht und gewogen ergibt 1 Teil $BaCrO_4$ 0,6052 (log = 0,78193 — 1) Teile BaO.

Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammoncarbonat versetzt. Das gebildete Strontiumcarbonat läßt man 10 Stunden bei 50° C absetzen. Man filtriert, wäscht, löst in wenig verdünnter Salzsäure und fällt schließlich bei 50° C mittels wenig verdünnter Schwefelsäure als Strontiumsulfat. 1 Teil $SrSO_4$ = 0,5641 (log = 0,75138 — 1) Teile SrO (Zeitschr. f. anal. Chem. 44, 754; 1905; Chem. Zentralbl. 1913, II, 174).

Bei Abwesenheit von Strontium wird das auf dem Filter befindliche Bariumcarbonat in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure gefällt. 1 Teil $BaSO_4$ = 0,6570 (log = 0,81758 — 1) Teile BaO.

Das oben erhaltene Kalk-, Eisen-, Zinksalz etc. enthaltende Filtrat der ursprünglichen Lösung nebst Filtrat A (s. oben), werden zunächst mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Blei auszufällen. Das Filtrat wird

nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffes mit Salpetersäure oxydiert und das Eisen zweimal mittels Ammonflüssigkeit gefällt[1]) (bei Anwesenheit von Mangan ist jedesmal etwas (phosphorsäurefreies) Wasserstoffsuperoxyd zuzusetzen. Die vereinigten, nötigenfalls eingeengten Filtrate werden kochend mit einer gleichfalls kochenden Lösung von überschüssigem Ammonoxalat gefällt. Man läßt absetzen, filtriert, wäscht mit heißem, etwas Ammoniak enthaltendem Wasser vollständig aus, breitet das Filter aus und löst den Niederschlag in verdünnter, heißer Schwefelsäure. Diese Lösung wird bei 70° C mit Kaliumpermanganat titriert, von welcher 1 ccm = 0,01 g Fe = 0,005 g CaO. — Man kann auch bei wenig Kalk das Calciumoxalat durch starkes Glühen in CaO überführen.

Nach Mitteilung der Oberschlesischen Zinkhütten-A.G. Kattowitz ist bei Anwesenheit von Wollastonit ($CaSiO_3$), besonders in schwedischen Blenden, der trockene Aufschluß mit kohlensaurem Natronkali durchzuführen.

5. **Arsen.** Wie oben S. 713.

6. **Kohlensaure Erden** können wie im Schwefelkies S. 725 bestimmt werden. Diese Bestimmung ist selbst neben derjenigen von CaO und BaO(SrO) noch von Interesse, da die Blende zuweilen Spateisenstein und Galmei enthält.

7. **Chemisch gebundenes Wasser** wird durch Auffangen in Calciumchlorid bestimmt. Hinter der in einem Verbrennungsrohr zu erhitzenden Probe wird Bleichromat oder Bleisuperoxyd geschaltet.

8. **Fluor** bestimmen Prost und Balthasar (nach Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 101; 1901) durch Mischen von 5 g Blende mit Quarzpulver, Erhitzen mit Schwefelsäure, Auffangen des Siliciumfluorids in Wasser, Abfiltrieren der ausgeschiedenen Kieselsäure, Fällung der Kieselfluorwasserstoffsäure durch Kaliumchlorid und Alkohol und Wägen auf tariertem Filter. Dabei erhält man 0,6—0,8% des Fluors zu wenig.

Bein (Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 733; 1887) bestimmt das Fluor indirekt aus der wie oben erhaltenen Kieselsäure. Das Verfahren ist aber ungenau und ganz unbrauchbar.

Bullnheimer (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 103; 1901) erhielt die besten Resultate durch eine Abänderung des bekannten Freseniusschen Verfahrens (Quant. Anal., 6. Aufl. I, 431) wie folgt. Einen Erlenmeyerkolben von 300—350 ccm Inhalt versieht man mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen für ein Thermometer, Zuleitungs- und Ableitungsrohr. Letzteres verbindet man mit einem mit Glaswolle gefüllten U-Rohre und dieses mit einer Winklerschen Schlange, welche durch Einstellen in Wasser gekühlt werden kann. An diese schließt sich eine Drehschmidtsche Waschflasche, gefüllt mit 80 ccm wässeriger Chlorkaliumlösung. Das Zuleitungsrohr wird, wie bei Fresenius, zur Einleitung von Luft benutzt, die durch Schwefelsäure und durch Natronkalk getrocknet ist. Der Kolben wird beschickt mit ca. 2,5 g

[1]) Die zweite Eisenfällung nimmt man bei gewöhnlicher Temperatur vor.

Blende, innig vermischt mit 3—5 g Quarzpulver, 20 g Chromsäure und 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Ist die Chromsäure nicht absolut trocken, so wird sie mit der Schwefelsäure schon vorher gemischt. Man verschließt rasch, schüttelt und beginnt das Einleiten von Luft, anfangs kalt, später mit langsamer Erwärmung auf ca. 80°. Wenn die Sauerstoffentwicklung nachzulassen beginnt, so erwärmt man von neuem, dieses Mal auf 150—160°. Solange Sauerstoff entwickelt wird, kann die Luftzuleitung unterbleiben. Die Reaktion geht manchmal ruhig, manchmal stürmisch. Nach 3stündigem Erwärmen ist alles Siliciumfluorid in die Vorlage übergetrieben; aus der Absorptionsflasche entweicht nichts mehr. Man entleert deren Inhalt, setzt ein gleiches Volum Alkohol zu, läßt etwas stehen und titriert mit $n/_{10}$-Lauge unter Anwendung von Phenolphthalein. Man muß rasch titrieren und die erste Rötung gelten lassen (s. Penfield, Chem. News **39**, 179; 1879, vgl. Bd. II, Abschnitt „Aluminiumsalze“) [1].

9. Verwertbarer Schwefel. Präzise Angaben lassen sich für Rohblende nicht machen. Als Richtschnur diene:

CaO [2]), BaO und SrO werden praktisch vollständig in die entsprechenden Sulfate übergeführt.

Blei wird um so mehr sulfatisiert, je weniger Kieselsäure (bzw. Quarz) in der Blende vorhanden ist.

Vorübergehend gebildetes $MgSO_4$ wird bei normaler Röstung vollständig in MgO übergeführt.

Ein Laboratoriumsversuch wird durch Röstung von 50—100 g Erz in einem geeigneten Röstscherben von ungefähr 10 × 20 cm wertvolle Aufschlüsse über das Verhalten einer Blendesorte und den Grad ihrer Abröstbarkeit geben bönnen.

Da nach Prost (Cours de métallurgie, Paris 1912) in neuzeitlichen Röstöfen die Temperatur 750° (Minimum) bis 880° (Maximum) erreicht, so wird für einen Versuch im Kleinen ein elektrisch heizbarer, regulierbarer und auf 900° C einstellbarer Muffelofen (W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau, s. S. 51) sich am besten hierfür eignen. Das durch einen solchen Versuch totgeröstete Erz muß auf seinen Gesamtschwefelgehalt untersucht und die Gewichtsabnahme, die es beim Rösten erlitten hat, festgestellt werden.

Hat das Roherz beispielsweise 25 %, das Röstgut 2 % Gesamtschwefel, und hat das Erz beim Rösten 85 % seines ursprünglichen

---

[1]) Nach Haßreidter (Privatmitteilung) gibt die Methode bei Anwesenheit von Chloriden in den Blenden falsche Resultate, da Salzsäure überdestilliert und als Fluor bestimmt wird. (Bei durch Schwimmverfahren aufbereiteten Blenden [mit Öl und Salzlösung] findet man 0,3—0,5 % Cl.) In solchen Fällen wird nach Haßreidter nach dem Übertreiben des Siliciumfluorids der Inhalt der Absorptionsflasche entleert, Kaliumchlorid und ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt und nach Prost und Balthasar (s. o.) verfahren.

[2]) Prost, Cours de métallurgie, Paris 1912, p. 29 stellt fest, daß bei einem Laboratoriumsversuch bis zu 85 % des Kalks in Sulfat verwandelt werden. Da die Zersetzungstemperatur des Calciumsulfats bei 1200° C liegt, die im Röstofen nicht erreicht wird, darf man annehmen, daß im Großbetrieb der gesamte Kalk als $CaSO_4$ in Röstgut verbleibt.

Gewichtes behalten, so ist der verwertbare Schwefel des Roherzes $25 - 2 \times 0{,}85 = 23{,}3\,\%$. Ein solcher Versuch, dessen Befund man den Ergebnissen der Analyse des Erzes auf Blei, Kalk, Baryt und Strontian gegenüberstellt, wird das beste Bild über den möglichen Abröstungsgrad einer Blende ergeben.

Betriebskontrolle.

Bei der Erzeugung der schwefligen Säure muß man achten auf die möglichst vollständige Ausnutzung des Rohmaterials und auf richtige Zufuhr von Luft. Die letztere wird ausschließlich durch Untersuchung der Röstgase kontrolliert.

I. Röstrückstand (Abbrände)[1].

1. Bei **Rohschwefel** wird eine Untersuchung kaum nötig sein, weil die geringe Menge der Asche es schon äußerlich erkennen läßt, ob die Verbrennung vollständig war oder nicht. Eventuell untersucht man durch Glühen in einem Porzellanschälchen oder auch durch Oxydation mit Königswasser.

2. **Gasschwefel.** Hier bleibt eine größere Menge von Eisenoxyd, oft auch von Kalk usw. im Rückstande. Wegen des letzteren hat eine Bestimmung des Gesamtschwefels keinen Zweck. Hier kann man nur wieder nach der S. 693 angegebenen Methode den nutzbaren Schwefel bestimmen.

3. **Abbrände von Schwefelkies.** In den Abbränden von Schwefelkies kann Schwefel als Sulfid oder Sulfat vorhanden sein. Bei den blei- oder zinkhaltigen Kiesen ist eine vollständige Zerlegung der Sulfate im Pyritofen nicht möglich; bei den kupferhaltigen wird sie wegen der späteren Verarbeitung der Rückstände durch chlorierende Röstung gar nicht gewünscht. In diesen Fällen dürfen die Abbrände je nach den Umständen 3—5 %, ja bei gemischten Kiesen noch mehr Schwefel enthalten, während man bei reinen Eisenkiesen unter 1 % herabkommen kann, wenigstens bei Feinkies.

In den Abbränden wird in der Regel nur der Gesamtschwefel bestimmt, bei kupferhaltigen öfters das Kupfer, seltener das Eisen.

Bestimmung des Schwefels.

Die nasse Aufschließung gibt den nutzbaren, die trockenen Methoden den Gesamtschwefel an. Zuweilen wird auch der mit Wasser auslaugbare Sulfatschwefel bestimmt (Jene, Chem. Ztg. 29, 362; 1905; Mennicke, ebenda S. 495; Gottlieb, ebenda S. 688).

1. Nasse Methoden. Die Duisburger Kupferhütte und andere Fabriken bestimmen den Schwefel in Abbränden nach demselben Ver-

[1]) Über Bewertung von Kiesabbränden vgl. Rzehulka (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 482; 1910).

fahren wie im Kies (S. 697); man löst aber die Substanz in Salpetersäure mit nur wenigen Tropfen Salzsäure, da bei Anwendung von mehr Salzsäure zuweilen Schwefelwasserstoff entweicht.

Beim Verein Chemischer Fabriken Mannheim [1]) wird folgende Methode angewendet: Zu 1 g Abbrand gibt man in einem hohen Becherglas bzw. Philippsbecher von ca. 750 ccm Inhalt 2 g Kalisalpeter, 15 ccm Wasser + 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) + 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Man dampft auf dem Sandbade zur Trockne, nimmt mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) auf, dampft wieder zur Trockne und wiederholt den Salzsäurezusatz und das Eindampfen noch einmal. Zu dem trockenen Rückstand gibt man nach dem Erkalten 2 ccm Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser, erwärmt ca. 10 Minuten und filtriert von dem verbleibenden Rückstand ab. Dieser wird ausgewaschen und das Filtrat auf ca. 300 ccm gebracht. Zur Ausfällung der Schwefelsäure erhitzt man jetzt zum Sieden. Sollte eine Trübung von ausgeschiedenen basischen Eisensalzen herrührend eintreten, so gibt man noch eine kleine Menge Salzsäure zu. Die siedende Flüssigkeit versetzt man mit ca. 10 ccm einer auf ca. 20—30 ccm verdünnten, gleichfalls siedenden Lösung von 10%igem Bariumchlorid.

2. Trockene Methoden. Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5—2 g der feinstgepulverten Kiesabbrände, mischt sie in einer großen Platinschale mit ca. 25 g des Gemisches von 6 Teilen kohlensaurem Natron und 1 Teil chlorsaurem Kali mit Hilfe eines an einem Holzstiele befestigten Achatpistilles und schmilzt die Mischung vor dem Gebläse. Die handwarme Schmelze wird mit heißem Wasser übergossen, ausgekocht und die Lösung samt Niederschlag in ein 250 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Abkühlen (unter fließendem Wasser) wird bis zur Marke aufgefüllt und $^8/_{10}$ der Flüssigkeit mittels Faltenfilters in ein 200 ccm-Kölbchen filtriert. Das geringe Volumen des unlöslichen Teiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd usw.) kann hierbei außer Rechnung gelassen werden. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in bekannter Weise bestimmt.

Weit schneller als diese Methode von Böckmann arbeitet diejenige von Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. 7, 305; 1888), die aber in ihrer ursprünglichen Form kaum brauchbar ist, weil es fast unmöglich ist, das Durchgehen von feinstverteiltem Eisenoxyd durch das Filter zu verhüten, was die Erkennung der Endreaktion beim Titrieren hindert. Dieser Übelstand wird ganz vermieden durch die von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 447; 1892) und Lunge und Stierlin (ebenda 19, 21; 1906) eingeführte Abänderung, wodurch diese Methode sehr bequem, schnell, bis auf 0,1% zuverlässig und infolge der Anwendung von Kaliumchlorat auch auf zinkhaltige Abbrände anwendbar geworden ist. Die Lunge - Stierlinsche Methode besteht in folgendem:

Genau 2 g Natriumbicarbonat von bekanntem alkalimetrischen Titer werden in einem Nickeltiegel von 20—30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst mit 3,206 g des analysenfein gepulverten

[1]) Privatmitteilung von Herrn Dr. Rüsberg, Mannheim.

und durch Müllergaze gebeutelten Abbrandes und mit 2 g fein zerriebenen Kaliumchlorats gemischt, 30 Minuten über einer 3—4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch etwa 2—3 cm vom Tiegelboden entfernt ist, darauf weitere 20 Minuten mit größerer Flamme, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht und schließlich 10 Minuten mit noch stärkerer Flamme erhitzt, so daß der Tiegelboden deutlich rotglühend wird, der Inhalt jedoch nicht zum Schmelzen kommt, sondern nur sintert. Der Tiegel muß während des Erhitzens bedeckt sein, und darf kein Umrühren darin stattfinden, weil sonst entweichendes Kohlendioxyd und Sauerstoff Verstäuben veranlassen würden. Der Inhalt des Tiegels wird nun in eine Porzellanschale entleert und mit Wasser nachgewaschen, gekocht unter Zusatz von 25 ccm konzentrierter, völlig neutraler und von Chlormagnesium völlig freier Kochsalzlösung (ohne diesen Zusatz ist es oft schwer zu vermeiden, daß später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), bis sich eben Kochsalz auszuscheiden beginnt, dann das Unlösliche durch ein Filter „Schleicher & Schüll Nr. 590" abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit kochsalzhaltigem (neutral reagierendem) Wasser ausgewaschen, die Lösung abgekühlt und mit Methylorange und Normalsalzsäure (von der jedes Kubikzentimeter 0,0530 ($\log = 0{,}72428 - 2$) g $Na_2CO_3 =$ 0,01603 ($\log = 0{,}20493 - 2$) g S anzeigt) titriert. Wenn 2 g Bicarbonat A ccm und die Lösung beim Rücktitrieren B ccm der $n/_1$-Salzsäure brauchen, so ist der Prozentgehalt an Schwefel $= \frac{A-B}{2}$. Verwendet man $n/_5$-Salzsäure, so wird dieser Ausdruck $\frac{A-B}{10}$.

Die ursprüngliche Methode von Watson-Lunge verwendet kein Kaliumchlorat und ist nur für zinkfreie Abbrände brauchbar, bei zinkhaltigen Abbränden gibt sie viel zu niedrige Resultate. Lunge und Stierlin können den Ersatz von Natriumbicarbonat durch Soda nicht empfehlen, da diese die Masse zu wenig porös und daher ungeeignet für bequemes Auswaschen macht.

Die Lunge-Stierlinsche Methode ergibt den Gesamtschwefel und nicht den „nutzbaren" Schwefel in den Abbränden, da auch unlösliche Sulfate (z. B. Bariumsulfat) beim Erhitzen mit Natriumbicarbonat und Kaliumchlorat in lösliche Form übergeführt werden.

Bei hochschwefelhaltigen Abbränden (mit mehr als 6% Schwefel) empfehlen Lunge und Stierlin (l. c.), um vollständige Oxydation zu erzielen und Schmelzen zu verhüten, folgende Mischung: 1,603 g Abbrand, 2,000 g Natriumbicarbonat, 4 g Kaliumchlorat und 2—3 g schwefelfreies Eisenoxyd. Die Erhitzung und weitere Behandlung des Tiegelinhalts wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Bei Anwendung von Normalsalzsäure ergibt sich der Prozentgehalt an Schwefel gleich A—B. A = ursprünglicher Verbrauch des Bicarbonats an Normalsäure, B = Verbrauch beim Rücktitrieren.

Conner (Chem. Zentralbl. 1913, II, 81) empfiehlt das Schnellverfahren nach Nitchie.

List, ebenso Moore (Chem. Zentralbl. **1916**, I, 636) wenden auch für Abbrände die S. 702 beschriebene Aufschließung mit Natriumsuperoxyd an.

Folgendes Verfahren dient in einer der größten französischen Fabriken zur regelmäßigen täglichen Betriebskontrolle, wobei die Ausführung einer ganzen Anzahl von Bestimmungen des Schwefels in Abbränden zu gleicher Zeit stattfindet und man verhältnismäßig sehr schnell zum Ziele kommt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß bei Rotglut (am vorteilhaftesten zwischen 650° und 700°) Wasserstoff alle Verbindungen des Schwefels mit Eisen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der H_2S tritt in eine titrierte Silberlösung ein und wird durch Rücktitrieren derselben nach dem Volhardschen Verfahren (S. 169) bestimmt. Man verfährt wie folgt: In einem durch einen sechsflammigen Bunsenbrenner geheizten Gasofen liegen mehrere Porzellanrohre, die an beiden Enden durch nicht-vulkanisierte Kautschukstopfen mit hindurchgehenden Glasröhren verschlossen sind. (Besser wird man sich der leicht regulierbaren elektrischen Röhrenöfen S. 51 bedienen.) Auf der einen Seite kommunizieren sie dadurch mit einem vom Wasserstoffapparat herkommenden, mit entsprechend vielen Abzweigungen und Quetschhähnen versehenen Rohre, auf der anderen Seite mit senkrecht abgebogenen Röhren, die in kleine Standgläser tauchen. Der Wasserstoff wird vorher durch Waschen mit Silbernitratlösung von etwa beigemischtem H_2S befreit. Die Porzellanröhren, Stopfen, Ausgangsröhren und Standgläser jeder Serie sind mit derselben Nummer bezeichnet.

Durch einen Kontrollversuch überzeugt man sich zunächst, daß beim Durchleiten von Wasserstoff in den mit Silbernitrat beschickten Standgläsern kein Niederschlag entsteht. Dann führt man in jedes Porzellanrohr genau 1 g fein geriebene Abbrände in einem numerierten Schiffchen ein, das man durch einen Glasstab von bestimmter Länge auf den richtigen Platz stößt, und beschickt jedes Standglas mit 25 ccm Silbernitratlösung, enthaltend 10,598 g $AgNO_3$ (entsprechend 3,6468 g NaCl) im Liter. Dann läßt man Wasserstoff durchströmen, wobei man mittels der Schraubenquetschhähne den Strom auf 2—3 Blasen pro Minute reguliert. Nach 10 Minuten, wenn alle Luft ausgetrieben ist, zündet man das Gas des Ofens an und erhitzt erst langsam, dann allmählich bis zur Rotglut (650—700°). Nach $1^1/_2$ Stunden ist die Entschwefelung beendigt, was sich dadurch kenntlich macht, daß in dem vorgelegten Silbernitrat keine weitere Trübung entsteht und das schwarze Schwefelsilber sich gut absetzt. Dann löscht man den Ofen allmählich aus und unterbricht den Wasserstoffstrom. Hierauf nimmt man eines der Standgläser nach dem andern vor, ohne den Niederschlag zu entfernen, setzt 1 ccm (nicht darüber!) Eisenindicator hinzu (2,5 g Ferrinitrat, aufgelöst in 100 ccm Salpetersäure von 40° Bé.) und titriert sofort mit Rhodanammoniumlösung bis zu bleibender Rosafärbung. Die Rhodanlösung enthält 4,749 g im Liter und sollte genau mit der Silberlösung stimmen. Wenn man die verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanlösung mit a bezeichnet, so zeigt $\frac{25 - a}{10}$ den Prozentgehalt an Schwefel in den Abbränden an.

Die Methode von Ebaugh und Sprague (S. 703) gibt bei Kiesabbränden recht gute Resultate. Sznayder (Chem. Ztg. 37, 1107; 1913) schließt wie Ebaugh und Sprague auf und bestimmt die Schwefelsäure titrimetrisch.

Das Kupfer bestimmt die Duisburger Hütte, wie auf S. 720 beschrieben; doch wird die Auflösung von 1 g der Probe durch Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bewirkt, und wird bei der alten Ausführungsform von dem elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer kein Abzug für Wismut und Antimon gemacht. Vgl. auch das Verfahren von Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 338; 1877).

Koelsch (Chem. Ztg. 37, 753; 1913) vermeidet die Schwierigkeit, die sich einer raschen Kupferbestimmung wegen der Schwerlöslichkeit des hochgeglühten Eisenoxyds in Säuren entgegenstellt, indem er 10 g des gepulverten Abbrandes mit 6—7 g festen Natriumhypophosphits ($NaH_2PO_2 . aq.$) und 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,16) zum Sieden erhitzt. Die Bestimmung des Kupfers kann nunmehr elektrolytisch oder titrimetrisch erfolgen (s. S. 721).

List (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 416; 1903) glüht 5 g Abbrand mit 5 g Natriumbicarbonat im Eisentiegel, wodurch das Eisenoxyd leicht löslich in konzentrierter Salzsäure wird, und bestimmt in dieser Lösung das Kupfer wie im frischen Kies; vgl. S. 722.

Eisen [1]). Man wiegt zwei oder mehrere Proben des getrockneten Materials und glüht sie in einem anfangs bedeckten, später offenen Porzellantiegel, um organische Substanzen zu zerstören. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegelinhalt in einen 400—500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, befeuchtet mit 1—2 ccm Wasser und gibt 100 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. zu. Der Kolbeninhalt wird alsdann mindestens 3 Stunden mit einem Uhrglas oder einer Glaskugel bedeckt, bei 60° C digeriert und dann bis zum Kochen erhitzt. Nach Zugabe von 150 ccm Wasser wird der verbleibende Rückstand unter Dekantation filtriert und die Lösung in einem 500 ccm-Kolben aufgefangen. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen im Platintiegel verascht und mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, ohne ihn jedoch festzubrennen. Der Rückstand löst sich dann in Salzsäure und Wasser. Diese Lösung wird nach dem Oxydieren mit Natronlauge gefällt und das abgeschiedene Eisenoxydhydrat gelöst und zur Hauptlösung gebracht.

Nach dem Auffüllen der Hauptlösung auf die Marke werden aus dem Kolben 100 ccm abgemessen (Pipette und Kolben müssen aufeinander eingestellt sein). Diese 100 ccm werden auf 50 ccm eingedampft und heiß mit Zinnchlorürlösung (120 g Bankazinn in 500 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. gelöst, werden in eine Mischung von 1 l dieser Salzsäure und 2 l Wasser gegossen) reduziert, bis die gelbe Farbe verschwunden ist; man gibt dann noch 1—2 Tropfen Zinnchlorür-

[1]) Nach dem Bericht der Unterkommission des Vereins deutscher Chemiker Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 1118; 1911; ferner 26, 512; 1913 und 27, 9, 331; 1914 mitgeteilt von V. Haßreidter.

lösung zu, kühlt ab und versetzt die kalte Lösung mit 25 ccm einer $5^0/_0$igen Quecksilberchloridlösung, läßt wenigstens 2 Minuten stehen und gießt dann unter Nachspülen in zwei Liter Leitungswasser, das mit 60 ccm Mangansulfat-Phosphorsäurelösung versetzt und mit Permanganat eben angerötet ist. Die Mangansulfat-Phosphorsäurelösung wird bereitet, indem man 200 g krystallisiertes Mangansulfat in 1 l destillierten Wassers löst und diese Lösung in eine Mischung von 1 l Phosphorsäure (1,300 spez. Gew.), 600 ccm Wasser und 400 ccm konzentrierte Schwefelsäure gießt. Die Permanganatlösung soll 5,66 g $KMnO_4$ im Liter enthalten (s. Bereitung der Normallösungen S. 147). Dann wird die Erzlösung mit Permanganat (1 ccm = 0,01 g Fe) austitriert. Zur Titration benutzt man zweckmäßig eine Bürette von 75 ccm Inhalt in $^1/_{10}$ ccm geteilt (Lieferant Geißler, Bonn), damit man mit dem Inhalt einer einzigen Bürettenfüllung ausreicht.

Zur Einstellung der Permanganatlösung dient das von E. Merck, Darmstadt, nach Angaben von L. Brandt dargestellte Eisenoxyd (vgl. S. 149); dieses Präparat ist in bei 120° C getrocknetem Zustand zur Anwendung zu bringen; nebenbei wird eine Glühverlustprobe angestellt. 1 Teil $Fe_2O_3 = 0,6994$ (log = 0,84473−1) Teile Fe.

Eine Abscheidung des Kupfers erscheint für die laufenden Analysen nicht erforderlich, solange nicht neue Untersuchungen zu einer anderweitigen Regelung veranlassen. Bei kontradiktorischen Analysen ist vorher über diesen Punkt eine Einigung erforderlich. Wird das Kupfer mittels Schwefelwasserstoff abgeschieden, so muß auch das Titermaterial in gleicher Weise behandelt werden, um den Grundsatz zu wahren, daß Titerstellung und Untersuchung unter möglichst gleichen Umständen erfolgen.

4. Abbrände von Zinkblende (teilweise mitgeteilt von V. Haßreidter).

1. Gesamt-Schwefel. a) Die gravimetrische Schwefelbestimmung erfolgt wie bei der Rohblende (S. 727), indes kann für die tägliche Kontrolle der Röstöfen die Fällung des Eisens mit Ammoniak ausgelassen werden. Als rohe Probe in der Hütte selbst erwärmt der Meister das Röstgut mit 10 ccm Salzsäure (1 : 2) in einem Kölbchen, in dessen Hals er ein mit neutraler oder schwach alkalischer Bleiacetatlösung durchfeuchtetes Papierstreifchen hält, und beurteilt an dem Grade der Bräunung den Röstungsgrad der Post (Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 392; 1894).

b) Die titrimetrische Bestimmung wird nach Lunge-Stierlin, wie S. 750 beschrieben, durchgeführt. Bei hohem Zinkgehalt kommt es vor, daß infolge Ausscheidung von Zinkoxyd und Carbonat beim Titrieren eine Trübung eintritt, welche die Erkennung der „Übergangsfarbe" des Methylorange erschwert. Bei solchen Materialien wird besser sowohl der Titer des reinen Bicarbonats, wie derjenige der am Schlusse erhaltenen Lösung auf ausgesprochen rote Färbung des Indicators bezogen.

2. Noch „austreibbarer", bzw. für den Zinkfabrikanten „schädlicher" Schwefel. Da wir im Ungewissen sind über die beim

Rösten mehr oder minder auftretende Sulfatisierung besonders bei bleireichen Blenden, so gibt der Gesamtschwefelgehalt des Röstgutes kein Kriterium ab für die Güte der Röstung.

Nach Haßreidter (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 137; 1906) ist als schädlicher Schwefel die Summe des Sulfidschwefels und des Zinksulfatschwefels anzusehen, wobei unter Sulfidschwefel jener zu verstehen ist, der bei geeigneter Behandlung mittels Zinnchlorürsalzsäure Schwefelwasserstoff entbindet. (Kies, FeS_2, kann im Röstgut schwerlich vorhanden sein, da schon im ersten Stadium der Röstung FeS gebildet wird.)

a) Sulfidschwefel. Man behandelt je nach dem zu erwartenden Sulfidschwefelgehalt 0,5—2,0 g sehr fein gepulverter, mit 2—3 ccm Wasser angefeuchteter Blende in einem auf einem Drahtnetz ruhenden und mit einem Sicherheitstrichter versehenen Zersetzungskolben mit 30 ccm rauchender Salzsäure und etwa 20—30 ccm Zinnchlorürsalzsäure, nachdem man vorerst die im Zersetzungskolben befindliche Luft durch ein indifferentes Gas ausgetrieben hat. Die Menge des Zinnchlorürs (Bereitung s. Eisenbestimmung in Kiesabbränden) muß mehr als hinreichend sein, um das im Röstgut vorhandene Eisenoxyd in Chlorür überzuführen. Durch gelindes Erwärmen, das man allmählich bis zum Sieden steigert und ungefähr 10—15 Minuten fortsetzt, wird unter gleichzeitigem Durchleiten eines indifferenten Gasstromes der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff durch einen auf dem Zersetzungskolben aufgesetzten Rückflußkühler in ein Zehnkugelrohr geleitet, das mit 20 ccm $n/_{10}$-Jodlösung und 10—20 ccm Wasser beschickt ist. Das Zehnkugelrohr ist mit einem rechtwinklig nach unten gebogenen Rohr verbunden, dessen unteres Ende in einen Erlenmeyerkolben ragt, in dem sich 20 ccm $n/_{10}$-Thiosulfatlösung befinden. Wenn genügend gekocht worden ist, leitet man zur vollständigen Austreibung des Schwefelwasserstoffs noch kurze Zeit den indifferenten Gasstrom durch den Zersetzungskolben. Hierauf löst man die Verbindung zwischen Zehnkugelrohr und der rechtwinklig gebogenen Glasröhre, spült letztere außen und innen ab, gießt den Inhalt des Zehnkugelrohrs (der noch überschüssiges Jod enthalten muß) unter Nachspülen in das Thiosulfat und titriert letzteres mit $n/_{10}$-Jodlösung, bis Gelbfärbung erfolgt. Jedes Kubikzentimeter der so verbrauchten Jodlösung entspricht 0,0016 g Schwefel als Sulfidschwefel.

E. Eckert[1]) leitet den sich entbindenden Schwefelwasserstoff unter dem Schutze eines Kohlendioxydstromes in Cadmiumacetatlösung, wandelt das Cadmiumsulfid mit wenig Kupfervitriollösung in Kupfersulfid um und führt letzteres durch Glühen in Kupferoxyd über. 79,57 Teile CuO entsprechen 32,06 Teilen Schwefel, als Sulfidschwefel vorhanden. Billiger läßt sich die Schwefelwasserstoffbestimmung nach Pinsl (Chem. Ztg. 42, 269; 1918) mit $5^0/_0$iger Natronlauge durchführen (vgl. S. 705).

---

[1]) Privatmitteilung.

Einen neuen Schwefelbestimmungsapparat ohne Gummiverbindung hat Hofrichter[1]) konstruiert, der für obige Zwecke dienlich sein dürfte (vgl. Chem. Ztg. 38, 598; 1914).

b) Zinksulfatschwefel. 12,5 g des gepulverten Röstgutes werden in einem 250-ccm-Meßkolben einige Zeit mit ungefähr 200 ccm Wasser (warm oder kalt) digeriert, wobei man von Zeit zu Zeit umschwenkt. Ein aliquoter Teil der bis zur Marke aufgefüllten Lösung, etwa 200 ccm = 10 g Röstblende, werden in ein Becherglas übergeführt, der Kolben mit 100 ccm Wasser nachgespült und dann noch 20 ccm Ammoniakflüssigkeit zugefügt. Diese Lösung wird nach Schaffners Methode (S. 730) auf Zink titriert, unter Zuhilfenahme eines „Titers", der eine der obigen Lösung des Röstgutes annähernd gleiche Menge Zink, Wasser und Ammoniak enthält. Für je 65,37 Teile Zink werden 32,06 Teile Schwefel als Zinksulfatschwefel in Rechnung gesetzt. (Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch Cadmium-, Mangan- oder Kobaltsulfat in die wässerige Lösung übergehen.)

Eckert[2]) bestimmt den „schädlichen" Schwefel mittels Differenzmethode, indem er vom Gesamtschwefelgehalt des Röstgutes jenen abzieht, der durch längeres Kochen des Röstgutes mit Natriumcarbonatlauge in Lösung übergeht. Seine Befunde decken sich vorzüglich mit dem oben gegebenen Verfahren.

3. Zink. Nach Schaffners Methode wie S. 730. Geröstete Blenden enthalten sehr häufig durch Königswasser unzersetzbare Zinkaluminate oder komplexe Silicate. Der Aufschluß des unlöslichen Rückstandes erfolgt dann am besten mittels Flußsäure in der üblichen Weise, oder indem man die salzsaure Lösung des Erzes mittels 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten reichlicher weißer Dämpfe erhitzt. In letzterem Falle müssen dem „Titer" auch 10 ccm Schwefelsäure zugesetzt werden.

4. Kupfer in eisenhaltigem Zinkabbrand s. Koelsch, S. 753.

II. Untersuchung der Röstgase und der Abgase von Kontaktschwefelsäureanhydrid-Fabriken.

Die Untersuchung der Röstgase wurde früher nur auf die Ermittlung der Volumprozente von Schwefeldioxyd ausgedehnt, wozu allgemein die Methode von Reich[3]) in Anwendung kommt, meist allerdings wohl mit Benutzung des dafür von Lunge angegebenen einfachen Apparates (s. u.).

Es hat sich aber gezeigt, daß die Röstgase stets Schwefeltrioxyd enthalten, das durch jene Probe nicht angezeigt wird, und das entweder nützlich (wie bei der Schwefelsäurefabrikation) oder schädlich (bei der

[1]) Zu beziehen bei Ströhlein & Co., Düsseldorf.

[2]) Privatmitteilung.

[3]) F. Reich, „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiskalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858." Separatabdruck aus B.- u. H.-Ztg.; ferner in Winkler, Industriegase II, 350; Lunge, Sodaind. 4. Aufl. I, 613.

Darstellung von Sulfitlauge für die Cellulosefabrikation) sein kann. Die Menge des Trioxyds kann bis 10% des Schwefelgehaltes der Röstgase ansteigen. Wenn man nur das Dioxyd bestimmt, kann man zu ganz falschen Schlüssen bezüglich der Beschaffenheit der Gase kommen (wie schon früher F. Fischer (Dingl. Journ. 258, 28; 1885) auf anderem Wege nachgewiesen hatte). Lunge hat daher vorgeschlagen (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 563; 1890), den Gehalt der Röstgase an Gesamtsäure, d. h. $SO_2 + SO_3$, zu bestimmen, indem man die Gase statt durch Jodlösung durch mit Phenolphthalein versetzte Natronlauge leitet, bis Entfärbung eingetreten ist. Ein anderer Indicator ist hier nicht zulässig, weil nur das Phenolphthalein auf SO_2 und SO_3 ganz gleichförmig bis zur Bildung von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 einwirkt (S. 101 und 109). Für die Bedürfnisse der Schwefelsäurefabrikation genügt meist die Lungesche Probe; daneben mag man nach Belieben auch die Reichsche anwenden. Beide nebeneinander sind anzuwenden für die zur Darstellung von Sulfitlaugen zu verwendenden Gase, sowie für den Fall, daß man aus Röstgasen SO_3 darstellt und den Rest von SO_2 eventuell in Bleikammern verarbeitet.

Gleichgültig, nach welchen Methoden die Röstgasanalyse durchgeführt wird, muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Gasprobe vor Eintritt in die Absorptionslösung mit keiner Spur Feuchtigkeit in Berührung kommt, auch nicht in feuchten Behältern aufgesammelt wird, um vorzeitige Oxydation zu vermeiden. Bei an schwefeldioxydreicheren Gasen (mit 10% SO_2 und mehr) sind Gummiverbindungen zu vermeiden (s. a. Ferguson, Chem. Zentralbl. 1918, I, 237).

Um einen Überblick über die Fabrikationsverhältnisse zu haben, werden gewöhnlich sogenannte Dauerproben genommen, indem die zu untersuchenden Gase in ganz langsamem Strome während 24 Stunden durch die Absorptionsflüssigkeit geleitet und die Gesamtgasmenge durch Messen mittels eines größeren Gasometers aus Blei (z. B. von 400 l) ermittelt wird. Die erhaltenen Werte sind demnach Durchschnittswerte.

a) Bestimmung des Schwefeldioxyds nach Reich. Man saugt das Röstgas mittels eines Aspirators durch Wasser, das mit einer bestimmten Anzahl von Kubikzentimetern Jodlösung und mit Stärkelösung versetzt ist. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende des Versuches an. Aus der in einem Meßzylinder aufgefangenen, dem nicht absorbierten Gase gleichen Wassermenge und aus dem berechneten Volumen der absorbierten schwefligen Säure berechnet man den Gehalt des Röstgases an Volumprozenten SO_2.

Die Einrichtung des (von Lunge modifizierten) Reichschen Apparates geht aus Fig. 4 hervor. Flasche *A* hat etwa 200 ccm, Flasche *B* 1 l Inhalt. Man füllt zunächst *A* nach Wegnahme des Kautschukpfropfens *d* etwa bis zum vierten Teil mit destilliertem Wasser und fügt etwas Stärkelösung, Natriumbicarbonat[1]) und so viel Jodlösung

[1]) Dieses erhöht die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung und beugt gleichzeitig allen etwaigen Unregelmäßigkeiten im Verlaufe der Reaktion vor.

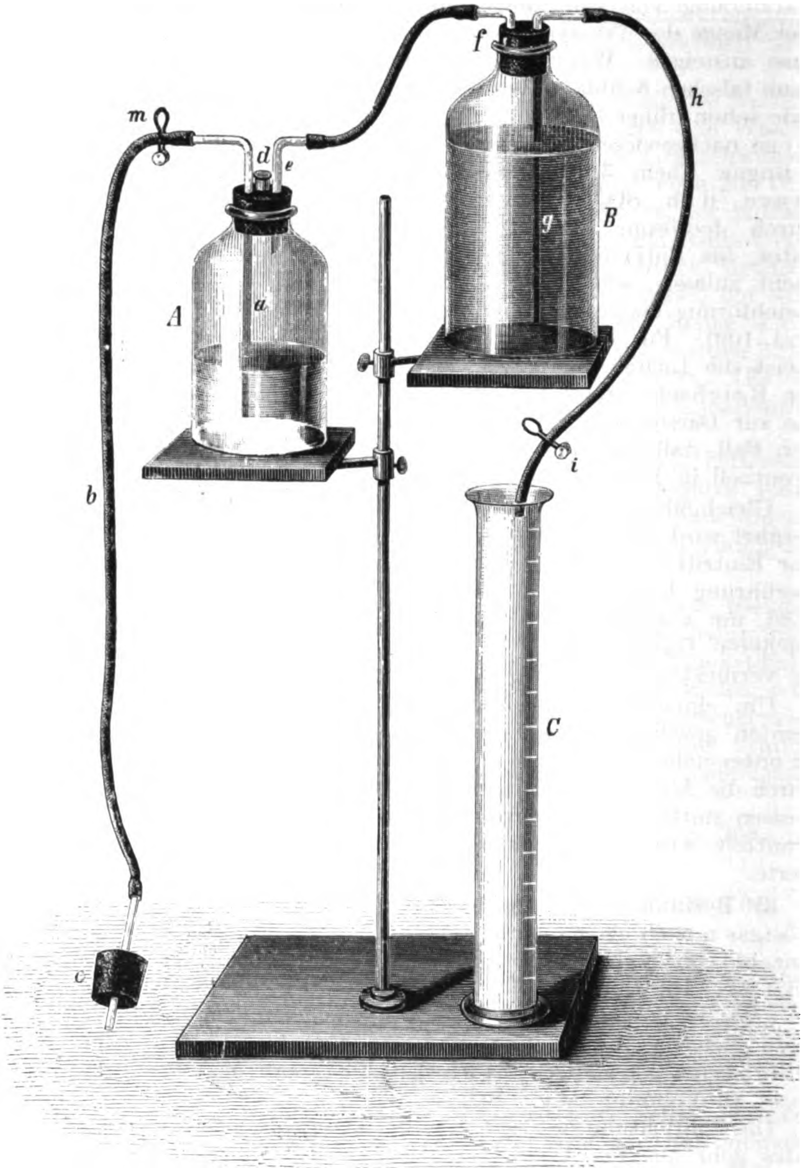


Fig. 4. Schwefeldioxydbestimmungsapparat nach Reich.

zu, daß sich das Wasser intensiv blau färbt. Flasche *B* wird mit Wasser fast voll gefüllt. Den Kork *c* setzt man in das Loch, welches in dem Leitungsrohr zum Zweck dieser Untersuchung angebracht ist.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Apparat auf dichten Schluß zu prüfen. Man schließt zu diesem Zweck den Quetschhahn *m* und öffnet den Quetschhahn *i*. Es darf nur kurze Zeit Wasser ausfließen. Im anderen Falle ist der Apparat undicht und muß unbedingt für dichten Schluß gesorgt werden.

Nunmehr muß man den Kautschukschlauch *b* und die Röhre *a* mit dem zu untersuchenden Röstgase füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man zuerst Hahn *m* und dann Hahn *i* so weit, daß das Wasser langsam ausfließt und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und emporsteigt. Sowie die Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, schließt man Hahn *i* und gießt durch die Öffnung *d* 10 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

Vor Beginn der Bestimmung muß nun noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende der Röhre *a* herabgedrückt werden, damit die in *A* enthaltene Luft auf denselben Verdünnungsgrad gebracht wird, der bei der nachherigen Beobachtung vorhanden ist. Man öffnet zu diesem Zweck vorsichtig den Quetschhahn *i*, bis das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* herabgedrückt ist. Nun schließt man rasch *i*, schüttet das in *C* angesammelte Wasser weg und stellt den Meßzylinder wieder unter. Hierauf öffnet man mit der einen Hand den Quetschhahn *i* und schwenkt mit der anderen Hand die Flasche *A* so lange um, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Alsdann schließt man *i* und liest das ausgelaufene Wasservolumen ab.

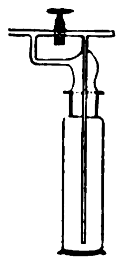


Fig. 5. Absorptionsflasche nach Schilling.

Schilling beschreibt in Chem. Ztg. 43, 167; 1919 eine für die Durchführung der Reichschen Methode zweckmäßige Waschflasche, die es ermöglicht, durch Anwendung einer Umgehungsleitung (s. Fig. 5) zuerst die Gasleitungen mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, und nachdem dies geschehen, das Gas durch die Jodlösung zu leiten.

Ein von Rabe angegebener transportabler Schüttelapparat zur Bestimmung nach Reich ist von Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW 6 zu beziehen (Chem. App. 1, 20; 1914).

Der Apparat (Fig. 6) besteht aus einer Ansaugevorrichtung, einem Absorptionsgefäß, Wasserablaufgefäß und Meßzylinder. Diese Teile sind sämtlich oberhalb des Analysentisches aufgebaut und mit Hähnen so verbunden, daß die einfache Umstellung derselben zur Handhabung des Apparates genügt. Zu diesem Zwecke ist das Wasserablaufgefäß auf der oberen Platte eines brettartigen Gerüstes aufgestellt und das Absorptionsgefäß an einer daran aufgehängten Stange befestigt, damit es ohne Berührung mit der Hand während der Absorption geschüttelt werden kann. Durch einen Zweiweghahn wird das zu untersuchende Gas mittels einer Gummisaugpumpe bis an das Absorptionsgefäß herangeführt. Während des Ansaugens wird durch Öffnung des Wasserablaufhahnes der Ausgleich der Luft des Absorptionsgefäßes mit der Atmosphäre hergestellt, so daß unmittelbar nach der Auswechslung des Meßzylinders die Absorption durch Umschaltung eingeleitet und

durch Schütteln mittels der Aufhängestange beschleunigt wird. Da bei dem Schütteln das Absorptionsgefäß mit der Hand nicht berührt wird, bleibt die Temperatur seines Luftraumes unverändert und man hat daher tatsächlich in der Menge des abgeflossenen Wassers das genaue Maß für das bei der Absorption verbleibende Restgas. Nach Schließung des Wasserablaufhahnes, Umstellung des Zweiweghahnes und Lüftung des Stutzens des Absorptionsgefäßes kann frische Jodlösung in letzteres eingeführt werden und nach Wiederherstellung des Luftausgleichs mittels des Wasserablaufhahnes und nach Auswechslung des Meßzylinders die neue Analyse beginnen. Mittels des angegebenen

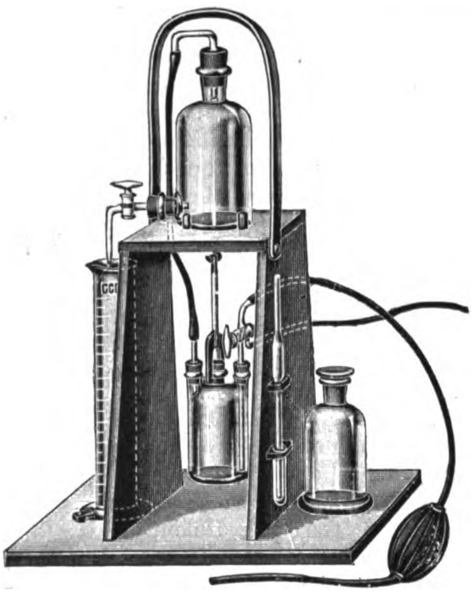


Fig. 6. Schwefeldioxydbestimmungsapparat von Rabe.

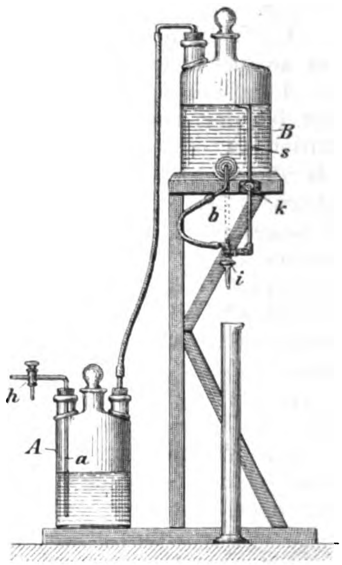


Fig. 7. Schwefeldioxydbestimmungsapparat von Ljungh.

Apparates ist es möglich, eine Analyse in etwa 2 Minuten auszuführen, was für die Kontrolle oder für die Bestimmung der Gase an verschiedenen Stellen des Schwefelsäuresystems äußerst wichtig ist. Der bequemeren Handhabung wegen ist das Gestell mittels eines Tragriemens transportierbar und mit Vorratsgefäßen für die Jodlösung und Haltevorrichtung für die Pipette versehen. Der Meßzylinder kann durch drehbare Klötzchen leicht befestigt oder ausgewechselt werden. Der Apparat kann auch für andere Zwecke dienen, wo es sich um Restgasbestimmung handelt, z. B. für Salzsäure, Kohlensäure usw.

Hjalmar Ljungh (Chem. Ztg. 33, 143; 1909) beschreibt eine zweckmäßige Anordnung des Reichschen Apparats, wobei erforderliche Druckkorrektionen (wenn mit Röstgasmischungen unter Druck gearbeitet wird) in einfacher Weise vorgenommen werden können.

Das Abflußrohr *b* (Fig. 7) wird durchschnitten und die Enden so gebogen, daß sie durch einen dickwandigen Gummischlauch wieder vereinigt werden können. Das jetzt frei bewegliche Rohrstück mit dem Abflußhahn *i* wird am unteren Ende einer senkrecht angebrachten Metallstange *s* mit horizontal abgebogener Spitze mittels einer Klammer angebracht. Die Spitze dient zur Einstellung auf das veränderliche Wasserniveau der Flasche. Mittels der Klemmschraube *k* kann das Feststellen in beliebiger Höhe erfolgen.

Eine SO_2-Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: Durch Öffnung des Hahnes *h* wird das Zuleitungsrohr mit frischem Gase gefüllt; gleichzeitig wird in die Flasche *A* eine abgemessene Menge Jodlösung eingefüllt. Nach Verschluß der Flasche wird Hahn *i* geöffnet und die Spitze der Stange *s* auf das bald ins Gleichgewicht sich einstellende Wasserniveau der Flasche *B* eingestellt. Nun wird durch Drehung von *h* der Gasstrom durch das enge Rohr *a* in die Jodlösung eingeleitet. Der nicht absorbierte Gasanteil geht in die Flasche *B*, das von ihm verdrängte Wasser wird aufgefangen. Im Momente der Entfärbung der Jodlösung wird *h* geschlossen, bald darauf hört der Wasserabfluß aus *B* auf. Man stellt nun die Spitze *s* wieder auf das Wasserniveau ein, wobei etwas Wasser abfließt, und ermittelt nun das Volumen des verdrängten Wassers.

Die Berechnung ist folgende: Da der Prozeß nach der Gleichung $2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,JH + H_2SO_4$ verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm $n/_{10}$-Jodlösung (= 0,12692 g J) 0,03203 g SO_2. Die Rechnung ergibt, daß diese Gewichtsmenge schwefliger Säure gleich ist 10,95 ccm SO_2 bei 0° und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbierbaren Gases. Im ganzen wurden demnach 128 + 10,95 = 138,95 ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprozente SO_2:

$$\frac{10{,}95 \times 100}{138{,}95} = 7{,}88\,\%.$$

Folgende Tabelle macht diese Berechnung überflüssig:

Kubikzentimeter ausgefloss. Wasser	Gehalt d. Röstgases an Vol.-% SO_2	Kubikzentimeter ausgefloss. Wasser	Gehalt d. Röstgases an Vol.-% SO_2
80,5	12	126,1	8
84,4	11,5	135,3	7,5
88,8	11	145,7	7
93,5	10,5	157,8	6,5
98,7	10	171,8	6
104,6	9,5	188,5	5,5
110,9	9	208,4	5
118,1	8,5		

Hierbei ist keine Rücksicht auf Temperatur und Barometerstand genommen; will man diese beobachten, so reduziert man das abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm (z. B. nach den Tabellen Nr. VIII bis X

des Anhangs) und sucht es dann in obiger Tabelle auf. (Die Addition der 10,95 ccm ist beim Gebrauch der Tabelle nicht mehr erforderlich.)

Die Reichsche Methode ist in dieser Form nur bei Gegenwart geringer Mengen Stickstoffsäuren anwendbar. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure verbraucht man ein größeres Gasvolumen, um eine Jodlösung von bestimmtem Gehalt zu entfärben, d. h. der Schwefeldioxydgehalt der Gase wird zu klein gefunden. Der Grund liegt in dem Umstande, daß der bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoff durch die salpetrige Säure zu Jod oxydiert wird und dadurch neue Mengen SO_2 zur Reduktion verbraucht werden. Um den Gehalt der Bleikammergase und der Austrittsgase aus der Bleikammer an Schwefeldioxyd zu ermitteln, fügt Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1182; 1909) zur Füllung des Reichschen Apparates — 10 ccm $n/_{10}$-Jodlösung, 100 ccm Wasser und etwas Stärke — noch 10 ccm einer kaltgesättigten Natriumacetatlösung. Man verfährt bei der Bestimmung wie S. 757 beschrieben, sorgt aber dafür, daß keine Tröpfchen Schwefelsäure zur Jodlösung treten, indem man die Gase durch ein Röhrchen mit Glaswolle streichen läßt. Die Nachbläuung tritt dann nicht ein, da das aus salpetriger Säure (resp. dem molekularen Gemisch $NO + NO_2$) entstandene Natriumnitrit und das gebildete Natriumsulfit aufeinander nicht einwirken.

Diese Reaktion ermöglicht neben der Bestimmung der schwefligen Säure noch die der nitrosen Gase durchzuführen, indem man nach der Bestimmung der schwefligen Säure einen Tropfen Phenolphthalein zur entfärbten Probe gibt und mit $n/_{10}$-Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Von der gefundenen Anzahl Kubikzentimeter sind 10 ccm für die Jodwasserstoffsäure aus der $n/_{10}$-Jodlösung, ferner weitere 10 ccm für die entstandene Schwefelsäure nach

$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

in Abzug zu bringen. Der Mehrverbrauch an $n/_{10}$-Natronlauge über diese 20 ccm zeigt Salpetersäure oder salpetrige Säure an.

Über den Vergleich verschiedener jodometrischer Methoden s. Ferguson (Chem. Zentralbl. **1918**, I, 237), über die Bestimmung von Schwefeldioxyd mittels Permanganat s. Sweeney, Outcault und Withrow (ebenda S. 1061). Abramski hat einen Apparat zur selbsttätigen Bestimmung und Registrierung von Schwefeldioxyd in Röstgasen angegeben (D.R.P. 309981, s. a. Zentralbl. **1919**, II, 142).

Die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Röstgasen durch Absorption mit Lauge und nachheriger Bestimmung des schwefligsauren Salzes (z. B. nach der Quecksilberchloridmethode S. 101, vgl. Sander, Papierztg. **45**, 1842; 1919, Chem. Ztg. **45**, 261; 1921; vgl. daselbst S. **263** die starke Oxydation, die 7,8% des SO_2 bei der Absorption in SO_3 umwandelt und Dieckmann, Wochenbl. f. Papierfabr. **51**, 1842; 1920) ist wegen der gleichzeitig erfolgenden Oxydation durch vorhandenen Sauerstoff ungenau.

Einwandfreie Resultate lassen sich jedoch nach Berl dadurch erzielen, wenn man zu 10 ccm der Absorptionsnatronlauge $^1/_{1000}$ Mol Zinn-

chlorür (0,23 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ auf 1 l NaOH-Lösung) hinzufügt. Wie schon Titoff (Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 641; 1904) gezeigt hat, unterbleibt dann die bei der Neutralisierung der freien schwefligen Säure in starkem Maße auftretende Oxydation und man erhält einwandfreie Resultate. Das erhaltene Sulfit kann nach irgend einer der bekannten Methoden (vgl. S. 767) bestimmt werden.

Haller (Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 248) vermeidet die vorgängige Oxydation von Schwefeldioxyd durch Luftsauerstoff durch Zusatz von 5 Vol.-% Glycerin zur Absorptionslauge. Die Titration der schwefligen Säure wird in stark salzsaurer Lösung mit Kaliumjodatlösung nach: $2\,SO_2 + KJO_3 + 2\,HCl = 2\,SO_3 + KCl + H_2O + JCl$ (vgl. Andrews, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 682) vorgenommen.

Nach Versuchen von Berl ist der Zusatz von 5 Vol.-% Glyzerin zur vollständigen Verhinderung der Oxydation nicht völlig ausreichend.

Herzfeld (Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1613) weist auf die katalytische Wirkung hin, die speziell Eisensalze auf die Oxydation von schwefliger Säure besitzen und empfiehlt die negative katalytische Wirkung von gewöhnlichem Rohrzucker zur analytischen Beurteilung des Schwefligsäuregases heranzuziehen. Nach ihm soll das Gas 10—20 Minuten in eine 40—50%ige Lösung von käuflichem Rohrzucker geleitet und ein Teil der Flüssigkeit dann mit Salzsäure und Bariumchlorid geprüft werden. Die Methode soll hauptsächlich für die Bedürfnisse der Zuckerindustrie dienen.

b) Bestimmung der Gesamtsäure ($SO_2 + SO_3$) **nach Lunge.** Hierzu dient derselbe Apparat, in welchem aber die Absorptionsflasche am besten mit einem Gaseintrittsrohre versehen ist, welches unten geschlossen und in dem unterhalb der Flüssigkeit befindlichen Teile mit vielen kleinen Öffnungen versehen ist, um den Gasstrom zu zerteilen (Fig. 8). Die Gase werden durch eine mit Phenolphthalein gefärbte $n/_{10}$-Natronlauge unter fortwährendem Schütteln der Flasche so lange durchgeleitet, bis die Farbe eben verschwunden ist. Die Gesamtsäure wird meist als Schwefeldioxyd berechnet, wozu die unter a) gegebene Tabelle benutzt werden kann. (Nähere Beschreibung und Belege bei Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 563; 1890.)

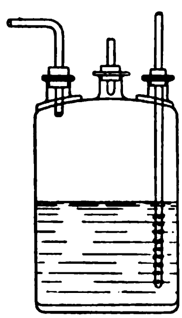


Fig. 8.
Absorptionsflasche von Lunge.

In beiden Fällen (a und b) kann unter Umständen durch arsenige Säure, die sich im Absaugerohr ansammelt, ein Fehler begangen werden, gegen den man sich durch Filtrieren des Gases durch Asbest schützen kann.

Die von Lunge nicht nur für diesen Zweck, sondern auch für die Reichsche Probe benutzte Absorptionsflasche zeigt Fig. 8. Bei seinen Versuchen faßte sie 410 ccm und wurde beschickt mit 230 ccm Wasser, 10 ccm einer $n/_{10}$-Natronlauge und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung. Das Durchsaugen des Gases wurde nicht in der sonst vorgeschriebenen

Weise ohne Absetzen vorgenommen, sondern vielmehr nach Durchsaugen einer gewissen Menge, welche jedenfalls weit geringer als der freie Raum der Flasche war, innegehalten, etwa $^1/_2$ Minute geschüttelt, wieder mehr Gas durchgesogen usf. Namentlich zuletzt ist längeres Schütteln notwendig, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist, wozu man sich am besten einer weißen Unterlage bedient.

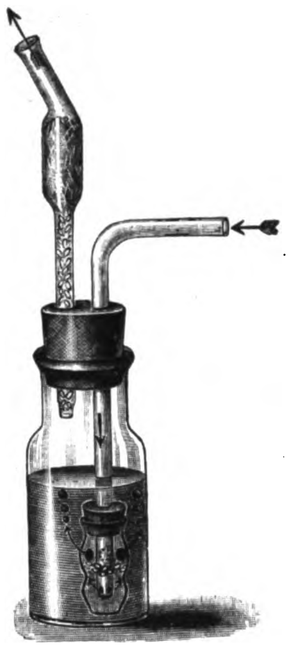


Fig. 9. Englische Absorptionsflasche.

Im englischen Inspektionsberichte für Sodafabriken Nr. 34 (1897) S. 22 ist eine Absorptionsflasche beschrieben, welche auch für die schlimmsten Fälle, nämlich bei der Behandlung von Säurenebeln, gute Dienste leistet, und die des Zusammenhanges wegen hier beschrieben werden möge, obwohl sie wegen der Anwendung von Kautschuk für Jodlösung gar nicht brauchbar ist, wohl aber für die Lungesche Probe, für Salzsäuregase und viele andere Fälle. Das Gas tritt (Fig. 9, welche $^1/_2$ Naturgröße besitzt) durch das unten geschlossene, 8 mm weite, unten mit einigen kleinen Löchern versehene Rohr *a* zunächst in ein unten offenes Kugelrohr *b*, dessen obere Kugel mit kleinen Abschnitten eines Kautschukröhrchens angefüllt ist. Diese Kautschukringe werden durch den Gasstrom in Bewegung erhalten und das Gas wird dadurch in gründlichste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit gebracht. Es kommt hierbei auf die richtigen Abmessungen an. Die untere Öffnung von *b* hat einen Durchmesser von 6 mm, die untere Kugel einen solchen von 15 mm, die obere einen solchen von 18 mm; die obere Mündung, durch welche das Rohr *a* hindurchgeht, ist 13 mm weit. Aus *b* tritt das Gas in die Flüssigkeit durch einige kleine Löcher und schließlich aus der Flasche durch ein unten verengertes, oben zylindrisch erweitertes Rohr *c* aus; der untere engere Teil ist ebenfalls mit Kautschukringen, der weitere obere Teil mit Glaswolle gefüllt. Bei der Verwendung zur Absorption von Säuredämpfen wird das Ausgangsrohr mit durch Methylorange gefärbtem Wasser benetzt erhalten und dient dadurch als Index für die vollständige Absorption in der Flasche selbst.

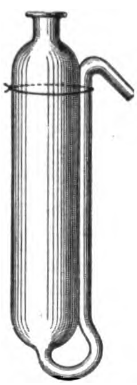


Fig. 10. Absorptionsgefäß nach Henz.

Henz (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 2002; 1905) empfiehlt zur Bestimmung der Säure in Abgasen ein pfeifenähnliches Gefäß (Fig. 10), das zur Hälfte mit Glasperlen gefüllt ist. Man beschickt mit 25 ccm Normallauge und saugt ein gemessenes Gasvolumen (durch Auslaufen

von Wasser aus einem großen Steintopf bestimmt) hindurch, gießt ohne auszuwaschen in ein Becherglas aus, titriert mit Säure zurück, bis der Indicator umschlägt, gießt die Titrierflüssigkeit in die Pfeife zurück, bläst wieder ins Becherglas aus und titriert fertig.

Die Gehaltsbestimmung von Röstgasen kann natürlich nach den Vorschriften für schnelle und exakte Gasanalyse (s. S. 329), dann aber besonders vorteilhaft nach der optischen Methode von Haber-Löwe (s. S. 341) geschehen.

Richter (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 132; 1913), der mit der Lungeschen Methode unzuverlässige Resultate erhalten hatte, bestimmt wenig Schwefeltrioxyd in Röstgasen mittels Durchleiten (1 l in 20 Minuten) und Kondensation des SO_3 bei 0^0 in hintereinander geschalteten Glasrohren, die mit Glaswolle und Porzellanstücken gefüllt sind.

c) Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds nebeneinander.

Bodenstein und Pohl (Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 378; 1905) leiten die durch Platin katalysierten Röstgase in eine gemessene Menge Jodlösung, titrieren den unverbrauchten Anteil des Jods mit Thiosulfat zurück und erhalten auf diese Weise die Menge des nicht umgesetzten Schwefeldioxyds. Durch Titration der entfärbten Probe mit Barytlösung wird der Säuregehalt ermittelt, der sich zusammensetzt aus dem bei der Katalyse gebildeten Schwefeltrioxyd und den nach: $SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$ gebildeten Säuren.

In ähnlicher Weise verfahren Kastle und Mc Hargue (Amer. Chem. Journ. 38, 465; 1907; Chem. News 96, 237; 1907), nur ermitteln sie in einfacherer Weise die Gesamtacidität nach erfolgter Jodtitration durch Titration mit $n/_{10}$-Natronlauge und Phenolphthalein.

Werden a ccm $n/_{10}$-Jodlösung und b ccm $n/_{10}$-Natronlauge (Barytlösung) verbraucht, so ergibt sich der Gehalt an noch vorhandenem Schwefeldioxyd x in g aus: $x = 0{,}003203 \times a$ und an gebildetem Schwefeltrioxyd y in g aus: $y = 0{,}004003 \times (b - 2a)$. Die Ausbeute an SO_3 in Prozenten ergibt sich aus:

$$\frac{(b - 2a) \times 100}{b - a}.$$

Zur Bestimmung des Schwefelsäureanhydridverlustes in den Abgasen einer Kontaktschwefelsäurefabrik saugt Ljungh (Chem. Ztg. 33, 143; 1909) mittels eines Aspirators einen langsamen Gasstrom durch eine gemessene Menge $n/_2$-Natronlauge, titriert die unverbrauchte Lauge mit Säure und Methylorange zurück. Nach Zusatz von zwei Tropfen Säure wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in mit Stärke versetzte $n/_{100}$-Jodlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung einfließen gelassen. Der Verlust F, ausgedrückt in Prozenten von dem Quantum Schwefelsäureanhydrid,

das aus dem verbrannten Schwefel theoretisch erhalten werden kann, ergibt sich aus:

$$F = \frac{(100 - k)\left(\frac{100}{p} - 0{,}015\,u\right)s}{3{,}6\,v}\ \%,\ \text{wobei}$$

k die in Kühlern, Filtern usw. kondensierte schweflige Säure in Prozenten der gesamtschwefligen Säure,
p Volumprozent Schwefeldioxyd im reinen und trockenen Röstgase,
u das in Prozenten ausgedrückte, in Schwefelsäureanhydrid umgewandelte Schwefeldioxyd,
v das aus den Abgasen abgesaugte, auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen in Litern,
s Gramm Schwefelsäureanhydrid in diesem Volumen bedeuten.

Diese von Ljungh beschriebene Methode, das Verhältnis $SO_2 : SO_3$ in der eben beschriebenen Weise zu bestimmen, führt zu falschen Werten, da bei der Absorption von Schwefeldioxyd in Natronlauge bei Gegenwart von Sauerstoff eine beträchtliche Bildung von Sulfat erfolgt, wodurch ein höherer Umsetzungsgrad des Schwefeldioxyds in Schwefeltrioxyd vorgetäuscht wird (vgl. S. 762). Bei Zusatz von $^1/_{1000}$ Mol $SnCl_2$ zur Absorptionslauge werden jedoch richtige Werte erhalten. Die Jodmethode ist von diesem Fehler frei.

Nach Rabe (s. Lunge, Handbuch der Sodafabrikat., 4. Aufl., I, 1405; 1916) läßt sich durch folgende Formeln aus der Analyse der Röstgase und Endgase einer Schwefelsäureanhydridfabrik der Umsetzungsgrad in Prozenten ermitteln. Werden 10 ccm $n/_{10}$-Jodlösung vorgeschaltet und bis zur Entfärbung vor dem Umsatz a ccm, nach dem Umsatz b ccm Gas durchgesaugt, so ergibt sich der Umsetzungsgrad aus

$$x = \frac{(b - a)\,100}{b - 6}.$$

Wird der Gehalt der Röstgase in Prozenten Schwefeldioxyd angegeben, und zwar a% SO_2 vor der Umsetzung, b% nach vollzogener Kontaktreaktion, so ist

$$x = \frac{20000\,(a - b)}{a\,(200 - 3\,b)}.$$

Daraus ergibt sich durch einfache Umformung, wie groß bei bestimmtem Umsetzungsgrad der Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd abnimmt nach

$$b = \frac{200 \cdot a\,(100 - x)}{20000 - 3\,a\,x}.$$

III. Endprodukte.

Als solche können in diesem Abschnitt betrachtet werden: erstens Lösungen von schwefliger Säure in Wasser, die wohl selten in den Handel kommen, aber doch als Zwischenprodukt in manchen Fabrikationen

erzeugt werden, z. B. bei der Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd nach Schröder und Hänisch; zweitens flüssiges, wasserfreies Schwefeldioxyd; drittens die „Sulfitlauge" der Cellulosefabriken, d. h. eine Lösung von Calcium- oder Magnesiumbisulfit mit mehr oder weniger Schwefelsäure.

Lösungen von schwefliger Säure. Die Bestimmung der freien (oder als Bisulfit vorhandenen) schwefligen Säure kann auf acidimetrischem Wege durch Titrieren mit Normallauge erfolgen, wobei man berücksichtigen muß, daß von den gewöhnlichen Indicatoren Lackmus gar nicht verwendbar ist, daß Phenolphthalein den Umschlag in Rot bei Bildung des normalen Salzes Na_2SO_3 und Methylorange den Umschlag in Gelb bei Bildung des sauren Salzes $NaHSO_3$ zeigt (vgl. S. 101, daselbst noch weitere Methoden).

Reine Lösungen von schwefliger Säure in Wasser können auch durch das spezifische Gewicht untersucht werden, worüber Näheres in Lunges Sodaindustrie, 4. Aufl., 299; 1916. Wir geben hier nur die Tabelle von Giles und Shearer (Journ. Soc. Chem. Ind. 4, 503; 1885).

Spez. Gew.			% SO_2	Spez. Gew.			% SO_2
1,0041	bei	15,5°	0,99	1,0389	bei	15,5°	8,08
1,0092	„	„	2,05	1,0428	„	„	8,68
1,0138	„	„	2,87	1,0482	„	„	9,80
1,0194	„	„	4,04	1,0530	„	„	10,75
1,0242	„	„	4,99	1,0591	„	12,5°	11,65
1,0287	„	„	5,89	1,0665	„	11°	13,09
1,0340	„	„	7,01				

Genau in derselben Weise wie Lösungen von schwefliger Säure kann man flüssiges Schwefeldioxyd [1]) prüfen, das manchmal ziemlich viel Schwefelsäure enthält. Genaueres über Eigenschaften und Analyse von flüssigem Schwefeldioxyd vgl. den Abschnitt: Verflüssigte und komprimierte Gase.

In Sulfiten (festen oder in Lösung) kann man die als Na_2SO_3 vorhandene neben der Bisulfitsäure (halbfreien) Säure in folgender Weise bestimmen: das gesamte SO_2 durch Titrieren mit Jod (zweckmäßig mit reiner Essigsäure angesäuert), das als Bisulfit vorhandene durch Titrieren einer anderen Probe mit Natronlauge und Phenolphthalein ($NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3$). Um unerwünschte Oxydationsvorgänge auszuschalten, trägt man feste Salze direkt in überschüssige, angesäuerte Jodlösung ein; Lösungen werden unter die Jodlösung einfließen gelassen. 1 ccm Normalnatron zeigt dann 0,03203 (log = 0,50556 − 2) g SO_2 als „Bisulfitsäure" (halbfreie schweflige Säure).

Zur quantitativen Bestimmung von Bisulfit neben Sulfit titriert man die Lösung besser als nach der direkten Titration zunächst mit Jod;

[1]) s. Lange (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 275, 303, 595; 1899 und **16**, 511; 1903), ferner Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd, Eigenschaften und Verwendung desselben; 1900, Lunge, Handb. der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl. 1916; Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase; 1908.

eine zweite Probe versetzt man mit überschüssigem Quecksilberchlorid und titriert die gebildete Säure mit Natronlauge. Der Alkaliverbrauch mal 2 gibt die für das Bisulfit verbrauchte Jodmenge.

Wenn in einer Lösung noch mehr SO_2 als im Bisulfit vorkommt, so titriert man zuerst mit Normalnatron und Methylorange, bis das Rot eben verschwindet, setzt Phenolphthalein zu und titriert weiter mit Normalnatron, bis Rötung eintritt. Die mit Methylorange gebrauchte Menge x zeigt pro Kubikzentimeter der Lauge 0,06406 (log = 0,80659 — 2) g SO_2 im freien Zustande; die beim Weitertitrieren mit Phenolphthalein neu gebrauchten y ccm zeigen pro Kubikzentimeter 0,06406 (log = 0,80659 — 2) g SO_2 im gebundenen Zustande als $NaHSO_3$, also halb so viel = 0,03203 (log = 0,50556 — 2) g „halbfreie“ schweflige Säure.

Die Titration von Sulfiten kann auch mit Permanganatlösung durchgeführt werden. Nach Milbauer (Zeitschr. f. anal. Chem. 48, 17; 1909) sind hierbei nur dann brauchbare Resultate zu erhalten, wenn man die Permanganatlösung (1 ccm = 1 mg SO_2) in zehnfachem Überschuß verwendet, mit mehr als 20 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure ansäuert, eine Sulfitlösung, welche in 1 ccm höchstens 1 mg SO_2 enthält, zufügt und den Überschuß des Permanganats mit Oxalsäure, Ferrosulfat oder Wasserstoffsuperoxyd zurücktitriert. Jodkalium und Thiosulfat sind hierzu ungeeignet. Brom und Jod, in Spuren zugefügt, beschleunigen den Oxydationsprozeß.

Zur Bestimmung des Alkaligehalts von Sulfitlösungen wird nach Oxydation mit zureichender Menge neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung (Perhydrol von Merck) aufgekocht und nach dem Erkalten mit Säure unter Verwendung von Methylorange titriert. Nach beendeter Titration muß ein Tropfen $n/_{10}$-Jodlösung unter Stärkelösungzusatz sofort Blaufärbung hervorrufen.

Zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat können folgende Methoden dienen:

a) Quecksilberchloridmethode (vgl. Boßhard und Grob, Chem. Ztg. 37, 465; 1913; Sander, ebenda 39, 945; 1915). Unter Zusatz von Methylorange wird mit Salzsäure nach S. 101 bis zur Erreichung der Bisulfitstufe titriert, dann Quecksilberchlorid im Überschuß zugesetzt und die gebildete Säure mit Alkali titriert. Die Differenz beider Titrationen ergibt die dem Thiosulfat entsprechende Säuremenge, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

1. a) $Na_2SO_3 + HCl = NaHSO_3 + NaCl$
   b) $NaHSO_3 + HgCl_2 = HgCl . NaSO_3 + HCl$
2. $2 Na_2S_2O_3 + 3 HgCl_2 + 2 H_2O = 2 Na_2SO_4 + 4 HCl + (2 HgS . HgCl_2)$.

Man kann die Bestimmung vorteilhaft auch auf jodometrischem Wege ausführen, indem man einmal das Sulfit und Thiosulfat zusammen mit Jod titriert und in einer zweiten Probe nach Zusatz von Quecksilberchlorid die aus dem Thiosulfat gebildete Säure mit Natronlauge bestimmt.

b) Methode von Kalmann (Ber. 20, 568; 1887).

Kalmann gibt folgende Methode zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat. Bei der Reaktion $Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HJ$ wird Säure frei, bei $2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$ nicht. Man läßt also in ein gemessenes Volum Jodlösung von der zu untersuchenden Lösung so lange zufließen, bis eben Entfärbung eingetreten ist, versetzt dann mit Methylorange und titriert mit $n/_{10}$-Lauge auf Gelb. Die der verbrauchten Lauge äquivalente Jodmenge zeigt das Sulfit an, und die Differenz gegenüber dem Gesamtverbrauch von Jod das Thiosulfat. (Dies geht natürlich nur bei Abwesenheit von Carbonat an, oder aber dessen Menge muß bei der Berechnung berücksichtigt werden, indem sie zur Lauge zugerechnet wird. Selbstverständlich kann die freie Säure auch nach der Jodid-Jodat-Methode (s. S. 133) bestimmt werden.)

c) Wasserstoffsuperoxydmethode von Besson (Chem. Ztg. **37**, 926; 1913; s. a. Eliasberg, Ber. **19**, 320; 1886). Das Gemisch wird mit Wasserstoffsuperoxyd und einer gemessenen Menge Alkali 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten der Lösung der Überschuß an Alkali mit Salzsäure zurücktitriert. Bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds finden folgende Umsetzungen statt:

1. $Na_2SO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2O.$
2. $Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH + 4\,H_2O_2 = 2\,Na_2SO_4 + 5\,H_2O.$

Da hierbei nur das Thiosulfat Alkali verbraucht, läßt sich der Gehalt der Lösung an Thiosulfat leicht bestimmen. In einer zweiten Probe wird das Sulfit allein durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indicator bestimmt.

d) Silbernitratmethode von Bodnár (Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 37; 1914). Sulfit und Thiosulfat werden zusammen durch Titration mit Jod ermittelt. In einer anderen Probe werden beide Salze mit Silbernitrat gefällt; während aber das Silbersulfit beständig ist und seine weiße Farbe in der Kälte behält, zerfällt das Silberthiosulfat sehr rasch in schwarzes Schwefelsilber unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. Die Umsetzung geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + Ag_2S_2O_3.$$
$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Der Zerfall des Silberthiosulfats in Sulfid und Schwefelsäure verläuft quantitativ, so daß man durch Titration der entstandenen Schwefelsäure mit Alkali das ursprünglich in der Lösung vorhanden gewesene Thiosulfat leicht bestimmen kann.

e) Betreffend anderer Methoden vgl. man Authenrieth und Windaus (Zeitschr. f. anal. Chem. **27**, 291; 1898) und Iwanow (Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1408).

Laugen für die Fabrikation von Sulfitcellulose.

In diesen wird bestimmt:

1. Gesamtgehalt an schwefliger Säure. Man läßt die Sulfitlösung, die man zweckmäßig vorher auf die Hälfte verdünnt, aus einer

Bürette in 25 ccm angesäuerte $n/_{10}$-Jodlösung fließen, bis Entfärbung eintritt (vgl. S. 160). Die angewendete Jodlösung oxydiert 0,08008 (log = 0,90352 — 2) g SO_2, folglich ist so viel SO_2 in der verbrauchten Menge von Sulfitlauge im freien und gebundenen Zustande zusammen enthalten.

2. Gehalt an halbfreier und freier schwefliger Säure, d. h. dem SO_2, das über die zur Bildung von $CaSO_3$ hinaus erforderliche Menge vorhanden ist, und welches im halbfreien Zustande als Bisulfit oder noch darüber hinaus als in der Lauge aufgelöstes freies Schwefeldioxyd anzunehmen ist. Man ermittelt diesen Betrag durch Titration mit Normalnatron unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Jedes Kubikzentimeter Normalnatron zeigt 0,03203 (log = 0,50556 — 2) g SO_2 im halbfreien oder freien Zustande an.

Die Analyse nach 1 und 2 kann mit einer einzigen Probe durchgeführt werden, indem man nach erfolgter Jodtitration den Gehalt an Säure bestimmt entweder durch direkte Titration mit $n/_{10}$-Alkali und Phenolphthalein, oder nach der Jodidjodatmethode (s. S. 109 und 133).

Über die Anwendung der Quecksilbermethode vgl. S. 101 und 768, über Anwendung von Nitrophenolen und Phenolphthalein vgl. Goldberg (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 249; 1917).

Salpetersäurefabrikation.

Die Erzeugung von Salpetersäure wird entweder durch Zersetzung von Nitraten, vornehmlich Natriumnitrat (natürlichem Natriumnitrat oder Chilisalpeter oder künstlich hergestelltem „Kunstsalpeter"), dann auch Calciumnitrat (Kalk- oder Norgesalpeter) und Ammonnitrat vorgenommen, ferner durch Luftverbrennung, durch Ammoniakverbrennung und durch Denitrierung von Abfallsäuren, herrührend von der Fabrikation organischer Salpetersäureester (Glycerin- und Cellulosenitrat) und nitroaromatischer Verbindungen (Nitrobenzol, Trinitrotoluol, Pikrinsäure etc.).

A. Herstellung von Salpetersäure durch Zersetzung von Nitraten.

1. Chilisalpeter und Kunstsalpeter.

Der Chilisalpeter soll mindestens 95%, bessere Sorten 96—98% Natriumnitrat enthalten. Daneben kommen im Chilisalpeter vor: Kaliumnitrat (nach Lunge, Chem. Ind. 9, 269; 1886; ferner Hagen, Chem. Ztg. 15, 1528; 1891; vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 495 und 698; 1893) zuweilen bis 9%, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumjodat, Natriumnitrit, Natriumperchlorat, Unlösliches; ausnahmsweise Soda, Bittersalz, Salze schwerer Metalle.

Kunstsalpeter enthält bis 99% $NaNO_3$. Als wesentliche Begleiter sind nur Wasser und Natriumchlorid (aus der bei der Fabrikation ver-

wendeten Ammoniaksoda) zu nennen; zuweilen auch noch etwas Soda sowie Nitrit.

Von diesen Substanzen wird man qualitativ meist nur auf folgende fahnden:

Kaliumsalz ist nachzuweisen durch Platinchlorid oder in essigsaurer Lösung mit Kobaltnatriumnitritlösung (10 g Kobaltacetat in 25 ccm H_2O + 20 g Natriumnitrit + 40 ccm H_2O + 5 ccm verdünnter Essigsäure).

Jodsaures Salz. Nach Beckurts (Pharm. Zentralbl. **1886**, 233) säuert man die Lösung mit Salpetersäure an und versetzt mit Jodkaliumstärkelösung, was noch $^1/_{100}$ mg Jodsäure in 1 g Salpeter nachweisen soll. Man kann auch mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern und mit Jodzinkstärke prüfen. Oder man reduziert die Jodsäure mit Zink, macht das Jod durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure frei, verdünnt und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff aus, der das Jod mit rosenroter Farbe aufnimmt. Auzenat (Chem. Zentralbl. **1900**, I, 571) gibt eine colorimetrische Methode an, beruhend darauf, daß Jodate in Gegenwart von Essigsäure zersetzt werden, nicht aber Nitrate.

Brom würde bei der gleichen Farbe den Schwefelkohlenstoff gelb bis rotgelb färben.

Perchlorat (auf das man zuerst durch Beckurts, Fischers Jahresber. **1886**, 305, und dann später sehr häufig aufmerksam gemacht worden ist) findet man nach van Breukeleeven (Chem. Zentralbl. **1898**, I, 960) am leichtesten auf mikrochemischem Wege durch Zusatz von ein wenig Rubidiumchlorid zu einigen Tropfen einer konzentrierten, filtrierten Lösung, die sich auf einem Objektträger befinden. Man färbt die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat weinrot und verdunstet, bis einzelne Kryställchen entstehen, worauf man unter dem Mikroskop beobachtet, ob neben den farblosen Salpeterkryställchen auch rotviolette Krystalle des Rubidiumperchlorats auftreten. H. Fresenius und Bayerlein (Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 501; 1898) empfehlen dieselbe Methode. Nach Merck wird die Abwesenheit von Perchlorat (bei Abwesenheit von Chlorid) erwiesen dadurch, daß eine schwach geglühte Probe in Wasser gelöst und mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat keinen Niederschlag geben darf.

Nitrit wird durch Gelb- oder Braunfärbung nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und salzsaurem Metaphenylendiamin erkannt.

Technische Salpeterprobe.

Im Großhandel mit Chilisalpeter hat sich eine indirekte Methode ausgebildet, nach der der gesamte seinerzeit in Hamburg und England zum Verkauf gekommene Salpeter untersucht wurde und großenteils noch wird. Hierbei bestimmt man nur, wie unten angegeben, den Gehalt an Feuchtigkeit, Natriumchlorid, Natriumsulfat und in Wasser Unlöslichem, was man zusammen als „Refraktion" bezeichnet, und nimmt an, daß der Rest wirkliches Natriumnitrat sei. Alberti und

Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 103; 1892) äußern sich über die Analyse des Chilisalpeters in folgenden durchaus richtigen Sätzen:

1. Die zur Untersuchung von Chilisalpeter noch vielfach angewendete indirekte Differenzmethode (Bestimmung der Refraktionsgrade) muß vollständig aufgegeben werden. Sie liefert äußerst ungenaue Resultate und vom Standpunkte des Chemikers aus ist ihre Anwendung nicht länger zu rechtfertigen.

2. Die direkten Bestimmungsmethoden des Stickstoffes im Chilisalpeter mit dem Lungeschen Nitrometer, nach der von Wagner verbesserten Schlösing-Grandeauschen Methode und nach der Ulschschen Vorschrift geben genaue Resultate, und es ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

3. Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirtschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

4. Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist neben der direkten Bestimmung des Gehalts an Stickstoff die Bestimmung der verunreinigenden Bestandteile erforderlich und wird eine genaue Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen notwendig sein.

Auch Fresenius (Bericht des V. internat. Kongresses f. angew. Chem. in Berlin, 1903), sowie Beck (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 669; 1906) schließen sich diesen Folgerungen an. Nach Beck kann die „Refraktionsmethode" bis zu 1,5% zu hohe Werte für Natriumnitrat ergeben.

Beispielsweise wird bei der Refraktionsmethode ein Gehalt an Kaliumnitrat ganz übersehen, der (vgl. S. 771) selbst im raffinierten Salpeter mehrere Prozente betragen kann. Nun spielt aber für die Zwecke, für welche der Natronsalpeter Verwendung findet (Herstellung von Salpetersäure, von Sprengstoffen usw.), sein höherer Stickstoffgehalt gegenüber dem der Kaliverbindung die Hauptrolle, und es kann dem Fabrikanten durchaus nicht gleichgültig sein, ob er beispielsweise an Stelle von 9% Natriumnitrat 9% Kaliumnitrat erhält, oder ob eine Ware, die nach den auf die „Refraktion" gegründeten Angaben des Handelschemikers 94—97% salpetersaures Natron enthält, mit dem Nitrometer untersucht nur einen Gehalt von 94—95% anzeigt. Ebenso wird bei der „Refraktionsmethode" auch das Perchlorat bis zu einem Gehalte von 0,75% als Nitrat verrechnet.

Vollständige Analyse mit Ausnahme der Nitrat- und Perchloratbestimmung.

a) Feuchtigkeit. Von einer gut durchgemischten, fein zerriebenen größeren Probe werden 0,8000 g in einem Platintiegel abgewogen und über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so daß der Salpeter eben schmilzt. Bei genügender Übung trifft man diesen Punkt sehr genau, ohne daß man nötig hat, die Temperatur dabei zu beobachten.

Man läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, um sich von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Oder man trocknet 10 g Chilisalpeter bei ca. 130—140° im Luftbade bis zum konstanten Gewichte.

b) In Wasser Unlösliches. 50 g Chilisalpeter werden im Becherglase auf einer mindestens 0,05 g noch scharf anzeigenden Wage abgewogen. Man löst in Wasser und filtriert durch ein Filter, welches durch ein genau gleich schweres zweites Filter (S. 43) tariert wurde. Der ausgewaschene Rückstand wird gleichzeitig mit dem Tarafilter getrocknet.

Läßt das äußere Aussehen des Filterrückstandes erheblichere Mengen organischer Substanz erkennen, so verbrennt man Filter samt Unlöslichem, um annähernd den Gehalt an ersterer zu erfahren. Das vorherige Trocknen des Rückstandes nimmt man alsdann besser bei einer höheren Temperatur, z. B. ca. 120—130° vor, weil sonst an und für sich stets eine geringe Differenz zwischen der Wägung des bei 100° getrockneten und des geglühten — auch ganz von organischen Substanzen freien — Rückstandes sich ergeben wird.

c) Bestimmung des Chlorids, der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und des Natrons. Man löst 5 g auf einem über einer 500-ccm-Flasche stehenden Filter durch Aufgießen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück und wird nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht; von diesen werden 50 ccm verwendet, um durch Titrieren oder Ausfällen mit Silberlösung nach S. 169 f. den Chloridgehalt zu ermitteln, nach welchem man das Natriumchlorid berechnet. 1 Teil Cl-Ion entspricht 1,6486 (log = 0,21712) Teilen NaCl. Weitere 50 ccm werden siedend heiß mit Bariumchlorid versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt, gewogen und als Natriumsulfat berechnet. 1 Teil $BaSO_4$ entspricht 0,6086 (log = 0,78431 — 1) Teilen Na_2SO_4. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile entweder gleich durch Rechnung oder auf die Weise, daß man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden, wird natürlich auch dieses abgerechnet.

d) Bestimmung des Kalis. Diese geschah früher durch Umwandlung in Sulfat und „indirekte Analyse", was aber gerade bei so kleinen Mengen des einen der Bestandteile ganz unsichere Resultate ergibt.

Weitaus genauer ist die Bestimmung des Kalis durch mehrmaliges Eindampfen des Salpeters mit konzentrierter Salzsäure und Fällung als Perchlorat, wie im Abschnitt „Kalisalze" beschrieben (vgl. Caspari, Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 68; 1893).

Man verrechnet das Kali als Kaliumnitrat, worin 100 Teile äquivalent mit 84,08 (log = 1,92469) Teilen $NaNO_3$ sind.

Die Nitratbestimmung.

I. Reduktionsmethoden zu Stickoxyd.

A. Messen des Stickoxydes.

1. Nitrometrische Methode von Lunge (Literatur S. 188); s. S. 781.
2. Methode Schlösing - Grandeau (Agrikulturchem. Analyse S. 31), verbessert von P. Wagner (Chem. Ztg. 7, 1710; 1883 und 8, 475; 1884; s. S. 783).

B. Titrimetrische Bestimmung des zu Salpetersäure mit H_2O_2 oxydierten Stickoxydes.

Methode von Wilfahrth (Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 411; 1888).

C. Reduktion durch Eisenoxydulsalz und Rücktitrieren mit Permanganat oder Bestimmung des Ferrisalzes mit Zinnchlorür.

1. Methode von Pelouze und Fresenius (s. hierzu Débourdeaux, Bull. soc. chim. (3) 31, 1; 1904 und Pfyl, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genußm. 10, 101; 1905). Über die Anwendung dieser Methoden zur Bestimmung des Nitratgehalts der Caliche vgl. man Clennell (Chem. Zentralbl. 1919, II, 542).
2. Methode von Russo und Sensi (Gazz. chim. ital. 44, I, 9; 1914).

II. Alkalische Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

Es gibt viele Formen dieser Methode; wir erwähnen nur:

1. Methode von Stutzer (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 695; 1890). Reduktion durch Natronlauge und Aluminiumdraht (vgl. Frabot, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1911; 1910).
2. Methode von Sievert[1]) (Reduktion mit staubfeinem Zink- und Eisenpulver in alkoholischer Kalilösung).
3. Methode von Arnd (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 169; 1917; 33, 296; 1920). Beschreibung S. 779.
4. Methode von Devarda (Chem. Ztg. 16, 1952; 1892). Beschreibung s. S. 779.

[1]) Die Art der Ausführung der Sievertschen Methode an der Versuchsstation Münster ist von Fricke (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 240; 1891) beschrieben worden (s. a. König, Rep. f. anal. Chem. 3, 1; 1883, sowie Raab - Böttcher, Chem. Ztg. 23, 196, 229, 255; 1899).

III. Saure Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Ulsch (Chem. Zentralbl. 1890, II, 926; Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 241; 1891). (Reduktion durch Ferrum hydrog. reductum und verdünnte Schwefelsäure unter Abdestillieren des Ammoniaks aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit. Beschreibung der Methode S. 776.)
2. Methode von Schmitt (Reduktion durch Eisessig und ein Gemisch von Zink- und Eisenstaub; Chem. Ztg. 14, 1410; 1890; Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 240; 1891).
3. Die Hildesheimer Modifikation[1]) der Methode von Jodlbauer (Reduktion durch Phenolsulfonsäure, Zinkstaub und Quecksilber).
4. Försters Methode (Reduktion durch Sulfosalicylsäure, Natriumthiosulfat und Quecksilber; Chem. Ztg. 13, 229; 1889 und 14, 1674; 1890).
5. Ulschs elektrolytische Methode (Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 546; 1897).
6. Vortmann-Inghams elektrolytische Methode (Ber. 23, 2798; 1890 und Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1241; 1904).

IV. Reduktion zu salpetriger Säure.

Gantter bewirkt dies durch phosphorige Säure und bestimmt den beim Erhitzen des Ammoniumnitrits entstehenden Stickstoff (Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 25; 1895).

V. Bestimmung der Salpetersäure durch Ermittelung des Wasserstoffdefizits.

Methode von Ulsch. (Man läßt eine bestimmte Menge Schwefelsäure einmal auf stark verkupfertes Eisen allein, das andere Mal auf dieses und die Nitratlösung einwirken und mißt in beiden Fällen den entwickelten Wasserstoff im Nitrometer; Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 175; 1891.)

VI. Zersetzung mit Salzsäure.

1. Methode von Förster. (Dreimaliges Abdampfen von 2—3 g bei 150° getrocknetem Salpeter mit 25 ccm 19%iger Salzsäure im geräumigen Porzellantiegel auf dem Wasserbade und Wägung des bei 150° getrockneten Chlorides. Stickstoff = hierbei sich ergebendem Gewichtsverlust des trockenen Salpeters × 0,5277; Chem. Ztg. 14, 509; 1890.)
2. Methode von Gowan. (Zersetzen mit Salzsäure und Auffangen des entstehenden NOCl und Cl in Jodkalium [Chem. News 63, 245; 1891; Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 557; 1891]
$$HNO_3 + 3\,HCl = Cl_2 + NOCl + H_2O\,.\;1\,HNO_3 = 3\,Cl.)$$
3. Methode von Bohlig. (Zersetzen mit Schwefelsäure und Salzsäure, Absorption des frei werdenden Chlors durch Ferrocyankalium und Rücktitrieren mit Permanganat; Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 498; 1900.)

---

[1]) Von Sullwald in Chem. Ztg. 14, 1674; 1890 beschrieben.

VII. Glühmethoden.

1. Chromat-Methode } s. S. 788.
2. Quarz-Methode } s. S. 788.
3. Wolframat-Methode } s. S. 788.
4. Methode von Bensemann (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 816, 939, 1225, 1972; 1905 und 19, 471; 1906).

(Überführen von Nitrat in Carbonat durch Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure und Titration des Carbonats mit Säure und Methylorange.)

VIII. Verbrennungsmethoden mit Natronkalk und sonstigen Zusätzen
(analog der Will-Varrentrappschen Methode).

1. Methode von Arnold (Glühen mit Natronkalk, Natriumthiosulfat und Natriumformiat; Chem. Ztg. 9, 715; 1885).
2. Methode von Houzeau (Glühen mit Natronkalk, Natriumthiosulfat und Natriumacetat; ebenda 9, 998; 1885).
3. Methode von Boyer (Glühen mit Natronkalk, Calciumoxalat und Schwefel; Compt. rend. 113, 503; 1891).

IX. Nitronmethode von Busch.

(Ber. 38, 856, 861; 1905; Gutbier, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 494; 1905, s. S. 788.)

Die außerordentliche Wichtigkeit einer genauen Gehaltsermittlung des Natronsalpeters für Industrie und Agrikulturchemie veranlaßte zu dieser wenigstens summarischen Aufzählung der bekannteren Methoden für diesen Zweck. Nähere Besprechung finden im folgenden der Reihe nach die Methode von Ulsch, die Methode von Arnd und Devarda, die nitrometrische Methode von Lunge, das Verfahren von Schlösing-Grandeau, die Chromat-, die Quarz- und Wolframat-Glüh-Methode und die Nitronmethode von Busch.

Nähere Beschreibung der Hauptmethoden.

I. Reduktionsmethoden in saurem Medium.

Methode von Ulsch (nach der in der landwirtschaftlichen Versuchsstation Wiesbaden durchgeführten Abänderung, s. Beck, Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 671; 1906).

33 g Chilisalpeter werden genau abgewogen und zu 1 Liter (bei 15° C) gelöst. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in einen 500 ccm fassenden Rundkolben mit langem, sich gegen das Ende erweiternden Halse, in dem sich bereits 5 g Eisen in Form von Ferrum hydrogenio reductum puriss. (pro analysi Merck) befinden. (Dasselbe soll frei von Oxydul, also nicht von schwarzer Farbe sein, soll ein hellgraues Aussehen zeigen und darf mit verdünnter Schwefelsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickeln.) Man setzt noch 10 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,35, 1 Vol. konzentrierte H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) zu und

erwärmt den Inhalt des senkrecht eingespannten Kolbens über einem Drahtnetz mit kleiner Flamme, so daß eine lebhafte, aber nicht stürmische Wasserstoffentwicklung stattfindet. Um Verluste beim Sieden zu verhindern, setzt man ein birnförmiges, zum Teil mit Wasser gefülltes Glasgefäß (aus einer 50-ccm-Pipette durch Abschmelzen gefertigt) als Kühler in den Hals des Kolbens und vermeidet durch Einhängen eines Platindrahtes einen dichten Verschluß zwischen Kolben und Kühler.

Ist nach ca. 10 Minuten die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak beendet, so spritzt man Kühler und Platindraht in den Rundkolben ab und setzt 200 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,35) hinzu. Sofort verbindet man den Kolben mit einem zum Abdestillieren des Ammoniaks bestimmten Apparat, bestehend aus einem Liebigschen Kühler und tubulierter Vorlage, an welche noch eine Péligotsche Röhre angefügt ist.

Vorteilhaft ist die Anwendung der nach Pannertz (Fig. 11; Zeitschrift f. anal. Chem. **39**, 318; 1900) gefertigten Peligotröhre, welche ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit in den Destillationskolben unmöglich macht.

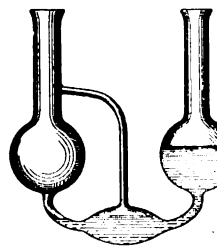


Fig. 11.
Pannertz-Vorlage.

Zur Verbindung von Kolben und Kühler dient ein knieförmiges Glasrohr mit angeblasener Kugel [1]). Das Erhitzen des schräg gestellten Kolbens erfolgt auf einem Drahtnetz über einer kräftigen Flamme, und nach 25—30 Minuten ist alles Ammoniak ausgetrieben. Zur Absorption desselben werden 15 ccm $n/_2$-Schwefelsäure vorgelegt, von denen ca. 4 ccm mit Wasser verdünnt in die modifizierte Péligotröhre eingebracht werden. Der Rest kommt in die Vorlage. Das Zurücktitrieren erfolgt mit $n/_2$-Natronlauge und Methylorange als Indicator. (Vorzüglich brauchbar ist das Methylrot S. 116, das aber gegen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff ziemlich empfindlich ist. Vor der Titration muß die saure Lösung etliche Minuten gekocht werden.) Man spült den Inhalt von Vorlage und Péligotrohr aus, verdünnt auf 1000 ccm und titriert mit Hilfe von Büretten aus, welche, in $^1/_{20}$ ccm eingeteilt, das Abschätzen auf $^1/_{100}$ ccm gestatten. Durch einen blinden Versuch muß man sich von der Reinheit der angewendeten Reagenzien überzeugen; ebenso ratsam ist es, jede Chilisalpeterprobe auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen. 1 ccm $n/_2$-Schwefelsäure entspricht 0,04251 ($\log = 0,62844 - 2$) g $NaNO_3$.

Werden bei Anwendung von 10 ccm der Lösung von 33 g Chilisalpeter zu 1 l a ccm $n/_2$-Schwefelsäure verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt an

[1]) Auf eine Fehlerquelle, die durch Abgeben von Alkali aus dem Glase an das Destillat entstehen kann, macht Jalowetz (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 649; 1906) aufmerksam. Aus diesem Grunde bevorzugen manche Chemiker ein Kühlrohr aus Jenenser Glas.

Stickstoff	zu	2,1227	(log = 0,32689) × a
Salpetersäureanhydrid, N_2O_5	„	8,1832	(log = 0,91292) × a
Natriumnitrat, $NaNO_3$ . . .	„	12,8801	(log = 1,10992) × a
Kaliumnitrat, KNO_3	„	15,3195	(log = 1,18526) × a

Bezüglich der von Böckmann vorgeschlagenen Modifikation der Ulschschen Methode sei auf die 5. Auflage dieses Werkes, S. 311, verwiesen, ebenso auf die Untersuchung von Alberti und Hempel (Zeitschrift f. angew. Chem. 4, 398; 1891).

Eine Schattenseite dieser sonst sehr guten Methode ist es, daß das käufliche Ferrum hydrog. reductum nicht immer den nötigen Grad der Reinheit besitzt, wodurch nach Brandt (Chem. Ztg. 22, 22; 1898) Fehler bis zu 0,8 % entstehen können.

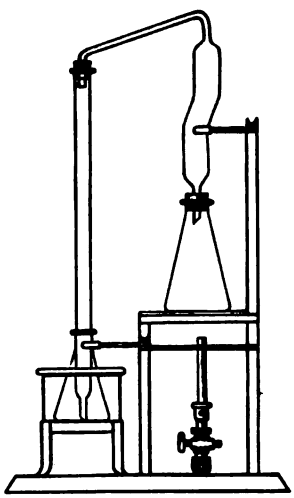


Fig. 12. Ammoniakdestillationsapparat nach Holtkamp.

Nach Holtkamp (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 600; 1913) ist der in Fig. 12 abgebildete Apparat in mehreren Laboratorien des rheinisch-westfälischen Industriebezirkes eingeführt. Er dient dort hauptsächlich zur Analyse von Ammonsulfat. Der Schwanenhalsaufsatz ist weniger zerbrechlich als der Kugelaufsatz. Mehrere Apparate werden zu einer Batterie vereinigt. Die Auffanggefäße stehen in einem wasserdurchflossenen Blechkasten (Lieferant: C. Gerhardt, Bonn).

Einen Ammoniakdestillationsapparat mit Absorptionsglocke beschreibt Knublauch (ebenda S. 425), Destillationsaufsätze Dudy (Chem. Ztg. 33, 1158; 1910) und Davisson (Chem. Zentralbl. 1920, IV, 267).

Nach L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 231; 1913 und 27, 630; 1914) kann das überdestillierte Ammoniak in Borsäurelösung aufgefangen und mit Salzsäure (weniger gut Schwefelsäure) unter Verwendung von Methylorange oder Kongorot als Indicator direkt titriert werden. Bei 0,1—0,2 g Ammoniak legt man 5—10 g reine krystallisierte Borsäure und 100 ccm destilliertes Wasser vor und kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser. Als Vorlage wird eine enghalsige, schlanke Flasche benutzt.

Nach Adler (Chem. Zentralbl. 1916, II, 401) erhöht Glycerinzusatz zur Borsäure deren Bindungsvermögen für Ammoniak.

Kleiber (Chem. Ztg. 33, 479; 1909) schlägt vor, die Reduktion des Nitratstickstoffs zu Ammoniak mit Zinnchlorür, Eisenfeile und Salzsäure zu bewirken. Zu diesem Zwecke werden 10 g Substanz in Wasser zu 150 ccm gelöst. Von der Lösung gibt man 7,5 ccm = 0,5 g in einen Destillierkolben von 700—1000 ccm Inhalt, versetzt mit 5 g käuflichem Zinnchlorür, 15 ccm konzentrierter Salzsäure und etwa 4—5 g Eisenfeile, erwärmt 10—15 Minuten auf dem Wasserbade oder Drahtnetz

mit kleiner Flamme, gibt dann 90—100 ccm Wasser, eventuell noch ein erbsengroßes Stück Paraffin und 40 ccm konzentrierte Natronlauge hinzu und destilliert gleich vom Anfang mit starker Flamme ab, so daß die Destillation nicht mehr als $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. In die Vorlage kommen 20 ccm $n/_2$-Schwefelsäure. Für das im Destillationskolben zurückbleibende Ammoniak sind 0,1 ccm $n/_2$-Schwefelsäure hinzu zu addieren.

II. Reduktionsmethoden in alkalischem Medium.

a) Methode von Arnd (Zeitschr. f. angew. Chem. **30**, 169; 1917 und **33**, 296; 1920; s. a. Pilz, Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 767, sowie Pfeiffer und Simmermacher, Landw. Versuchsstat. **93**, 65; 1919).

Der in einem Destillationskolben befindlichen, ein Volumen von 250—300 ccm einnehmenden Lösung des salpeter- oder salpetrigsauren Salzes, dessen Menge so gewählt wird, daß bis zu etwa 50 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff vorliegen, werden 50 ccm einer Lösung von 200 g krystallisiertem Magnesiumchlorid in 1000 ccm Wasser und etwa 3 g der zu feinem Pulver zerriebenen, aus 60 Teilen Kupfer und 40 Teilen Magnesium bestehenden Reduktionslegierung zugesetzt. Durch sofortiges Erhitzen mit voller Flamme werden 200—250 ccm der Lösung abdestilliert; das übergetriebene Ammoniak wird in titrierter Säure aufgefangen und in üblicher Weise bestimmt. Ist aus besonderen Gründen Anwendung einer größeren, bis zu etwa 100 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff entsprechenden Substanzmenge erwünscht, so ist die Menge der Reduktionslegierung auf 5 g zu erhöhen. Die Kupfer-Magnesiumlegierung ist von der Aluminium-Magnesiumfabrik A.-G. Hemelingen bei Bremen zu beziehen. Die Arndsche Methode gibt ganz ausgezeichnete Resultate. Der Vorteil der Methode von Arnd vor den anderen alkalischen Reduktionsmethoden beruht in der Zeitersparnis. Gegenüber den Methoden in saurer Lösung, wie die von Ulsch, ist sie deshalb vorteilhafter, weil sie auch bei Kalk- und Bariumsalzen, die mit Schwefelsäure schwer lösliche Salze geben, tadellose Resultate ergibt, ebenso bei Nitriten, die beim Ansäuern leicht Verluste durch flüchtige Stickstoffsauerstoffverbindungen geben. **Bei Gegenwart von freiem Alkali versagt die Methode**, die ja in äußerst schwach alkalischem Medium, in Gegenwart von schwer löslichem Magnesiumhydroxyd abläuft.

a ccm verbrauchter $n/_2$-Schwefelsäure entsprechen

$$0{,}04251\ (\log = 0{,}62849 - 2) \times a \text{ g } NaNO_3$$
$$0{,}05055\ (\log = 0{,}70372 - 2) \times a \text{ g } KNO_3$$
$$0{,}03151\ (\log = 0{,}49845 - 2) \times a \text{ g } HNO_3.$$

b) Methode von Devarda (Chem. Ztg. **16**, 1952; 1892 und Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 113; 1894; Wegelin, Dissert. Zürich **1907**, Busvold, Chem. Ztg. **38**, 799; 1914).

Diese vielfach angewendete Methode beruht auf der Überführung von Salpetersäure in Ammoniak in alkalischer Lösung durch die Devardasche Legierung (45 Teile Aluminium, 50 Teile Kupfer, 5 Teile Zink, zu beziehen von E. Merck, Darmstadt, ferner von der Alu-

minium-Industrie-A.-G. in Neuhausen, oder von Th. Srpek, Wien X, Gudrunstr. 182). Die Legierung ist spröde wie Glas und kann leicht gepulvert werden.

Die Analyse wird zweckmäßig in dem Apparate von Treadwell und Wegelin (Fig. 13) ausgeführt. Er besteht aus einem 1-l-Kolben *E*, ferner einem langen, unten verschlossenen und mit einem 3 mm weiten Loch versehenen Steigrohr. Kolben und Steigrohr sind aus Jenenser Glas. Mittels eines Kühlers sind sie verbunden mit einer Vorlage nach Fresenius (s. Zeichnung) oder Pannertz (S. 777), die mit 30 ccm $n/_1$-H_2SO_4 beschickt ist. Die Waschflasche *A* ist mit verdünnter Schwefelsäure beschickt.

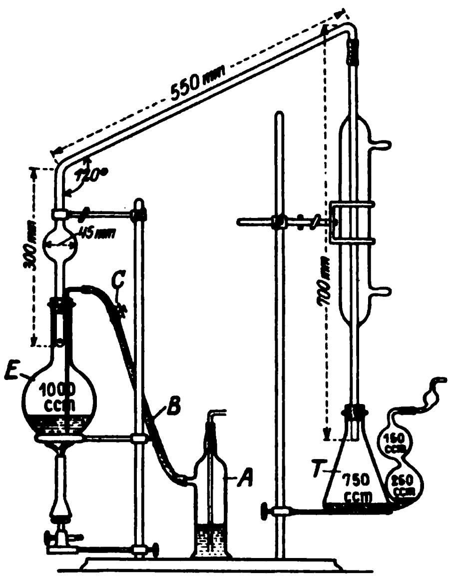


Fig. 13. Salpeterbestimmungsapparat nach Treadwell und Wegelin.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 25,0000 g des zu untersuchenden Salpeters zu 500 ccm gelöst und 50 ccm dieser Lösung = 2,5000 g Salpeter in dem Kolben *E* mit 50 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Natronlauge pro analysi (spez. Gew. 1,3) versetzt. Hierauf fügt man 8—10 g der gepulverten Devardaschen Legierung zu und verbindet den Kolben sofort mit dem Destillierapparat. Die Konzentration der Lauge ist wie angegeben zu wählen. Bei zu hoher Konzentration erfolgt zu energische Einwirkung, welche zu Mitreißen von kleinen Laugetröpfchen führen kann; bei zu geringer Stärke der Lauge muß behufs vollständiger Reduktion zu lange erwärmt werden.

Durch Kühlen wird die lebhaft einsetzende Reaktion gemildert, nach ungefähr 20 Minuten wird lebhaft überdestilliert, so daß innerhalb weiterer 20 Minuten der Kolbeninhalt bis auf etwa 70 ccm hinüberdestilliert ist. Man läßt erkalten, öffnet den bisher geschlossenen Quetschhahn der Luftwaschflasche und destilliert unter Lufteinleiten, bis nur mehr 50 ccm Lösung im Kolben *E* zurückbleiben. Das in der $n/_1$-Schwefelsäure aufgefangene Ammoniak wird nach S. 777 ermittelt. Bei Anwendung von 2,500 g Salpeter geben die verbrauchten Kubikzentimeter $n/_1$-H_2SO_4, mit dem Faktor 0,5604 (log = 0,74850 — 1) multipliziert, die Prozente Stickstoff an. Das Verfahren ist auch für die Analyse von Kalk-(Norge-)Salpeter vorzüglich geeignet.

c) Andere Methoden. Pozzi-Escot (Compt. rend. **149**, 1380; **1909**) reduziert Nitrate in alkalischer Lösung mit Aluminium und Queck-

silberchloridlösung (s. hierzu die ungünstige Kritik von Cahen, The Analyst 35, 307; 1910).

Knecht (Chem. Zentralbl. 34, 126; 1915) empfiehlt zur Reduktion von Nitraten und Nitriten Titansulfat oder Titanchlorid. Die Reduktion geht bis zu Ammoniak.

Häufig angewendet wird die in alkalischer Lösung durchzuführende Zinkeisenmethode (s. a. Chem. Ztg. 23, 196, 229, 255; 1899). Die Reduktion wird unter Zusatz von Alkohol und Tierkohle mit Zink-Eisenstaubgemisch vorgenommen (s. a. den Abschnitt „Abwässer"). Nach Mitteilung der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik ist der gewöhnlich angewandte Zinkstaub nitridhaltig, wodurch ohne Berücksichtigung des Stickstoffgehalts des Zinkstaubes zu hohe Werte gefunden werden.

III. Nitrometrische Methode von Lunge.

Das Prinzip dieser Methode rührt ursprünglich von W. Crum her, wurde aber erst durch das „Nitrometer" von Lunge (S. 188) praktisch verwertbar und von Lunge nach allen Richtungen weiter ausgebaut. Es beruht darauf, daß Salpetersäure, salpetrige Säure und die Salze (und Ester) beider, bei Gegenwart von sehr viel überschüssiger Schwefelsäure in innige Berührung mit Quecksilber gebracht, ihren Stickstoff quantitativ als Stickoxyd abgeben, dessen Volum gemessen wird. Die Bruttogleichung der Reaktion ist:

$$2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 + 6\,Hg = 2\,NO + 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O$$

(s. a. S. 189). Man benutzt dazu bei der Analyse von Salpeter das von Lunge speziell dazu konstruierte Kugelnitrometer (Fig. 73, S. 193). Weit besser aber ist es, die Operation der Zersetzung des Salpeters mit Quecksilber und Schwefelsäure in einem besonderen Schüttelgefäße vorzunehmen, wie es Fig. 82, S. 205 gezeigt ist, wo dann das Gas über trockenem Quecksilber zur Messung kommt. Man kann selbstverständlich auch in einem gewöhnlichen, einfachen Nitrometer arbeiten, muß aber dann Thermometer und Barometer beobachten und das Gasvolum auf Normalbedingungen reduzieren. Es ist also weit bequemer, das Gasvolumeter (S. 199) anzuwenden, welches das Gasvolum sofort im reduzierten Zustande angibt.

Wenn man mit dem Kugelnitrometer ohne Schüttelgefäß arbeitet, so geschieht dies wie folgt: Man bringt ein aus einer größeren Menge fein zerriebenen und bei 110° getrockneten Salpeter genommenes, sehr gut gemischtes, fein zerriebenes Muster in ein enges Wiegeröhrchen, welches bis zu einer Marke ca. 0,35 g hält, verkorkt das Röhrchen und wägt zurück. Dann schüttet man den Inhalt in ein inzwischen vorgerichtetes „Nitrometer für Salpeter", d. h. ein mindestens 130 ccm fassendes (S. 193), indem man die Substanz möglichst auf den Boden des Glasbechers bringt. Man läßt nun ca. $^1/_2$ ccm warmes Wasser einlaufen, wartet kurze Zeit, bis der Salpeter fast oder ganz zergangen ist, saugt die Lösung mit den Krystallen durch vorsichtiges Öffnen des Glashahns bei gesenktem Niveaurohr in das Innere des Meßrohrs, spült mit $^1/_2$ bis höchstens 1 ccm warmem Wasser nach und läßt nun

ca. 15 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure nachlaufen. (Wenn man zuviel Wasser anwendet, d. h. mehr als höchstens im ganzen $1^1/_2$ ccm, so verdünnt sich die Schwefelsäure zu sehr, und es entsteht dann ein das genaue Ablesen verhindernder, längere Zeit bleibender Schaum, indem sich viel basisches Quecksilbersulfat ausscheidet.) Die Reaktion wird durch kräftiges Schütteln der sauren Lösung mit dem Quecksilber beendigt. Man stellt dann das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr eines Undichtwerdens des Hahnes zu vermeiden, und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur Abkühlung. Jetzt stellt man definitiv ein, indem man für je $6^1/_2$ Teilstriche der Säureschicht im Meßrohr einen Teilstrich des Quecksilbers im Niveaurohr zugibt. Man liest das Gasvolum ab, überzeugt sich aber dann, ob es wirklich unter Atmosphärendruck steht, indem man einige Tropfen Schwefelsäure in den Becher gießt und diese, wie S. 191 beschrieben, durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes einfließen läßt.

Temperatur und Barometerstand werden zugleich abgelesen, das Gasvolumen nach den Tabellen auf 0° und 760 mm Druck reduziert und dadurch x ccm NO erhalten. Jedes Kubikzentimeter NO entspricht 0,0037963 (log = 0,57933 − 3) g $NaNO_3$, das Ganze, dividiert durch das angewendete Gewicht a und multipliziert mit 100, gibt den Prozentgehalt, der also $= \frac{0{,}37963\ x}{a}$ ist.

Die folgende Tabelle gibt die für 1—9 ccm Stickoxyd umgerechneten Werte für Natriumnitrat und Kaliumnitrat in Gramm nebst den zugehörigen logarithmischen Werten.

ccm NO	$NaNO_3$ in g	log =	KNO_3 in g	log
1	0,003796	0,57933 — 3	0,004518	0,65495 — 3
2	0,007593	0,88041 — 3	0,009035	0,95593 — 3
3	0,011389	0,05648 — 2	0,013553	0,13204 — 2
4	0,015185	0,18142 — 2	0,018070	0,25696 — 2
5	0,018982	0,27834 — 2	0,022588	0,35388 — 2
6	0,022778	0,35751 — 2	0,027106	0,43307 — 2
7	0,026573	0,42444 — 2	0,031623	0,50000 — 2
8	0,030370	0,48244 — 2	0,036141	0,55800 — 2
9	0,034167	0,53360 — 2	0,040658	0,60915 — 2

Für genauere Analysen wird man die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure (s. S. 192) berücksichtigen.

Natürlich muß das Nitrometer wirklich richtig eingeteilt, also von dem Gebraucher oder einer der S. 53 erwähnten Prüfungsanstalten kontrolliert sein.

Bei diesem Verfahren kann man leicht Übereinstimmung der Resultate auf 0,2 % erreichen. Mit noch größerer Genauigkeit, bei einiger Übung sicher bis mindestens 0,1 %, arbeitet man bei Anwendung des besonderen Zersetzungsgefäßes unter Überführung des Gases in das Gasmeßrohr, wie es S. 204 beschrieben ist. Bei diesem Verfahren ist

die Arbeit viel reinlicher; auch kann man mit mehreren Schüttelgefäßen zugleich arbeiten und die Gase zur Messung in ein und dasselbe Gasmeßrohr überführen.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß bei Anwendung eines Gasvolumeters das Reduktionsrohr auf trockenes Gas eingestellt sein muß, oder aber, bei einem für feuchtes Gas eingestellten, so verfahren werden muß, wie S. 201 angegeben, am bequemsten also durch Einsaugen eines winzigen Wassertröpfchens in das Gasmeßrohr.

Künstlich dargestellter Natronsalpeter enthält immer etwas Natriumcarbonat. Wegen der gleichzeitigen Entwicklung von Kohlendioxyd im Nitrometer fallen die Resultate zu hoch aus und müssen durch eine Kohlendioxydbestimmung korrigiert werden. Das Verfahren von Berl-Jurissen (S. 194) ergibt jedoch direkt richtige Werte.

Ist der Chilisalpeter stark verunreinigt, z. B. mit Sand u. dgl., dann wird die Bestimmung vorteilhaft im Zersetzungskolben nach dem Verfahren von Berl und Jurrissen (S. 194) durchgeführt, ebenso bei Norge-Salpeter. Um auch im Nitrometer ohne wesentliche Gipsverstopfungen arbeiten zu können, empfiehlt Busvold (Chem. Ztg. 38, 799; 1914) den Kalksalpeter statt mit Wasser, mit wässeriger Phosphorsäure ins Zersetzungsrohr (-gefäß) einzuspülen.

IV. Die Methode von Schlösing-Grandeau.

Die Methode von Schlösing (Ann. de chim. et de phys. [3] 40, 479; 1853) wird in vielfachen Modifikationen ausgeführt, die sich sowohl auf die Bauart des verwendeten Apparates als auch auf die Natur der zur Anwendung kommenden Sperrflüssigkeit erstrecken.

Wir führen hier die Modifikation von Tiemann und Schulze, welche Natronlauge als Sperr- und Absorptionsflüssigkeit verwendet, und die Modifikation von De Koninck bzw. Liechti und Ritter an, welche sich des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit bedient.

Der chemische Vorgang, welcher der Schlösingschen Methode zugrunde liegt, ist durch folgende Reaktionsgleichung ausgedrückt:

$$NaNO_3 + 3\,FeCl_2 + 4\,HCl = NaCl + 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O + NO.$$

Das durch Reduktion mittels Eisenchlorür aus dem Nitrat entstandene Stickoxyd wird gasvolumetrisch zur Messung gebracht.

a) Modifikation der Schlösingschen Methode von Tiemann und Schulze (Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 401; 1870 und Ber. 6, 1041; 1873, sowie Tiemann-Gaertner, Wasseranalyse, IV. Aufl., S. 154)[1]). Der Apparat (Fig. 14) besteht aus einem ca. 150 ccm fassenden starkwandigen Glaskolben, der mit einem doppelt durchbohrten, gut sitzenden Gummistopfen verschlossen ist. Durch eine der Bohrungen geht das zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogene Rohr *c*, das mittels eines durch den Quetschhahn *b* verschließbaren kurzen Schlauchstückes an das Glasrohr *a* angeschlossen ist. Durch die zweite Bohrung ist das

[1]) Es wird hier nochmals eine ausführliche Beschreibung der bereits S. 608 geschilderten Methode gegeben, die in einigen wichtigen Punkten die dort gegebene Darstellung ergänzt.

Rohr *d* durchgeführt, welches genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. Mittels des durch den Quetschhahn *e* verschließbaren engen Gummischlauches ist Rohr *d* mit Rohr *f* verbunden. Über das untere Ende von *f* ist ein Stück Gummischlauch gezogen, um es vor dem Zerbrechen zu schützen. *C* ist ein mit frisch ausgekochter und unter Luftabschluß erkalteter 10°/₀iger Natronlauge gefülltes Eudiometer, das in eine mit der gleichen Lauge gefüllten Glaswanne *B* eintaucht.

Man bringt 50 ccm der zu untersuchenden Nitratlösung (welche so eingestellt ist, daß man bei der Analyse etwa 25 ccm NO erhält) in

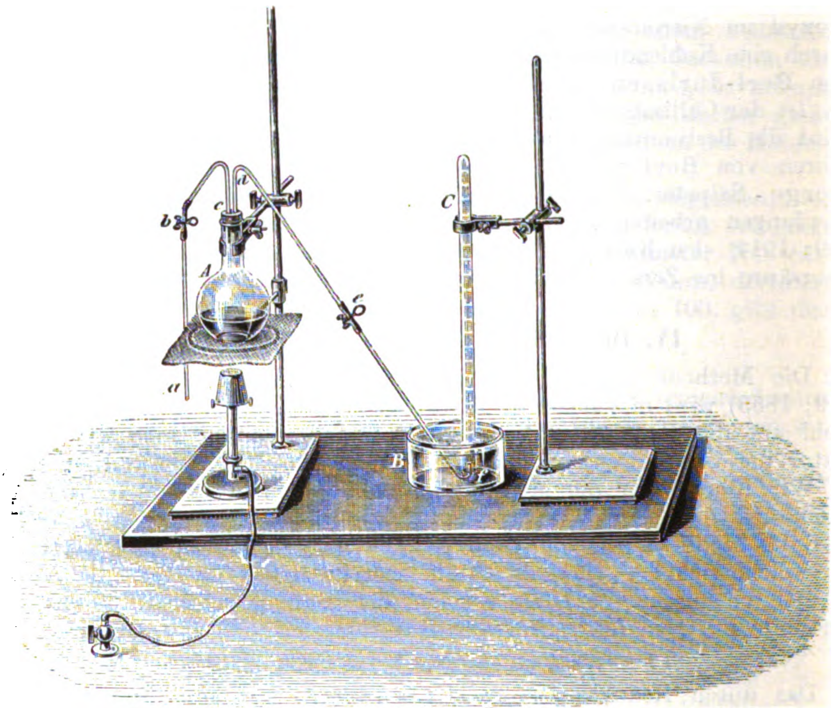


Fig. 14. Salpeterbestimmungsapparat nach Tiemann-Schulze.

den Kolben *A* und erhitzt bei geschlossenem Quetschhahn *b*. Der gebildete Wasserdampf treibt die in *A* vorhandene Luft aus. Ist diese entfernt, so wird beim Zusammendrücken des Schlauches bei *e* die Natronlauge zurücksteigen und ein fühlbarer Schlag empfunden werden. Man schließt *e*, öffnet *b* und vertreibt durch Wasserdampf die im Rohre *a* befindliche Luft. Man dampft nun bis auf ca. 10 ccm ein, taucht das Rohrende von *a* in destilliertes Wasser, entfernt die Flamme und schließt gleichzeitig *b*, worauf das Rohr *a* sich vollständig mit Wasser füllt. Man schiebt nun das gefüllte Eudiometer *C* über *f* und taucht *a* in eine Schale, die ca. 30 ccm konzentrierte Eisenchlorürlösung (erhalten durch Lösen von 20 g Eisennägel in 100 ccm Salzsäure, D. 1,124) enthält.

Infolge des durch die Abkühlung in *A* entstandenen Vakuums werden bei vorsichtigem Öffnen von *b* leicht 20 ccm der Eisenchlorürlösung eingesogen werden können. Man spült das Rohr *a* aus, indem man zweimal je 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,1) einsaugt und schließlich mit 3—4 ccm ausgekochtem Wasser auswäscht. Hierauf beginnt man vorsichtig mit dem Erwärmen von *A*, bis die Kautschukschläuche bei *b* und *e* anfangen, sich aufzublähen. Man öffnet nun Quetschhahn *e*, preßt aber den Schlauch mit den Fingern zusammen [1]). Wenn der Druck stärker wird, dann läßt man das entwickelte Stickoxyd nach *C* übersteigen, verstärkt gegen das Ende der Operation die Flamme und destilliert, bis das Gasvolum sich nicht mehr ändert. Um noch in der Zersetzungsflüssigkeit befindliches Stickoxyd nach *C* überzuführen, schließt man *e*, entfernt die Flamme und läßt abkühlen. Das noch gelöste Stickoxydgas wird jetzt entbunden; man erhitzt neuerdings und treibt es nach *C* hinüber. Nach beendeter Operation entfernt man Röhre *f* aus Eudiometer *C*, schließt *e*, entfernt die Flamme und reinigt den Zersetzungsapparat. Das Eudiometer *C* mit dem Stickoxyd bringt man in einen Meßzylinder mit destilliertem Wasser, liest nach 15 bis 20 Minuten das Gasvolumen (bei gleichen Flüssigkeitsniveaus innen und außen) ab, ebenso Temperatur und Barometerstand, und reduziert das feucht gemessene Gasvolumen nach Tabellen VIII—X des Anhanges auf Normalbedingungen. Es ist unmöglich, alles Stickoxyd aus dem Zersetzungskolben zu entfernen; möglicherweise diffundiert auch etwas Luft durch den Kautschukstopfen (s. Canet, Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1064). Ferner reagiert das Stickoxyd mit der Lauge des Eudiometers (s. S. 786). Um den dadurch entstehenden Fehler zu eliminieren, untersucht man zweckmäßig eine gleichkonzentrierte Lösung von reinem bei 160° getrockneten Kalisalpeter und ermittelt auf diese Weise die anzubringende Korrektur. Werden 2,2588 g KNO_3 zu 1 l gelöst, dann sollten 50 ccm dieser Lösung bei 0° und 760 mm 25,00 ccm trockenes NO entwickeln. In Wirklichkeit wird ein etwas kleineres Volumen V_0 erhalten werden. Mißt man nun bei der Analyse von 50 ccm einer unbekannten Natriumnitratlösung, welche ungefähr gleichviel Stickoxyd ergibt, V_0' ccm NO (als trockenes Gas bei 0° und 760 mm berechnet), so ergibt sich der Gehalt an $NaNO_3$ in Gramm in diesen 50 ccm Lösung aus:

$$0{,}09491\ (\log = 0{,}97731 - 2) \times \frac{V_0'}{V_0}.$$

Über andere Ausführungsformen s. u. a. Davenport (Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1237; 1910). Einen Apparat, ganz aus Glas gefertigt, beschreibt Leuchs (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 13, 333; 1918).

b) Modifikation der Schlösingschen Methode nach De Koninck (Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 200; 1894) und Liechti und Ritter (ebenda 42, 205; 1903) mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

[1]) Für genaue Analysen erhitzt man nach Wegelin (Dissert. **1907**) ¼ Stunde lang am Wasserbade, bevor man behufs Übertreibung des Stickoxyds mit freier Flamme die Flüssigkeit kocht.

Die vielfachen Untersuchungen der unter a) angeführten Methode haben ergeben, daß die Anwendung von Natronlauge als Sperrflüssigkeit einen Fehler dadurch bedingt, daß Stickoxyd mit Natronlauge, wahrscheinlich unter Bildung von ziemlich leicht löslichem Stickoxydul (nach $4\,NO + 2\,KOH = 2\,KNO_2 + N_2O + H_2O$) reagiert. De Koninck sowie Liechti und Ritter vermeiden diesen Fehler, indem sie Quecksilber als Absperrflüssigkeit verwenden.

Nach Wegelin (Dissertation, Zürich 1907) hat sich folgende Anordnung (Fig. 15) bewährt. Als Zersetzungskölbchen wird nach dem Vorschlage von Denner (Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 374; 1891) ein starkwandiges, ca. 100 ccm fassendes Kölbchen *K* angewendet, das man zur Vermeidung von Verlusten durch Überspritzen schief stellt. Der Trichter *T* ist mit Hilfe eines durch den Quetschhahn Q_1 verschließbaren Kautschukschlauches mit dem Kölbchen *K* verbunden. Dieses trägt durch den mit Ligaturen sorgfältig abgedichteten Kautschukschlauch *s* das Gasentbindungsrohr *g*, das sehr zweckmäßig nach dem Vorschlage von Kratschmer (Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 680; 1887) so lang gewählt wird, daß der Vertikalabstand zwischen Kölbchen und unterem Teile von *g* (der mit Gummischlauch überzogen ist, s. S. 784), 75—80 cm, also mehr als Barometerhöhe beträgt. Dadurch ist ein Zurücksteigen von Quecksilber ins Kölbchen *K* aus der mit Wasser gekühlten Quecksilberwanne *C* und dem ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Gasauffanggefäß *G* unmöglich.

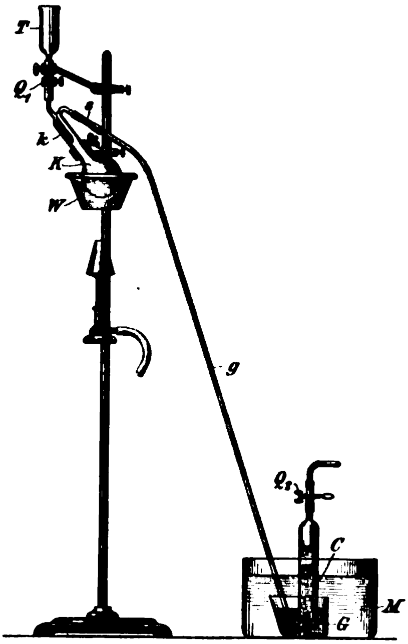


Fig. 15. Salpeterbestimmungsapparat nach Wegelin.

Zur Ausführung einer Bestimmung füllt man durch *T* die zu untersuchende Nitratlösung ein und entlüftet durch starkes Kochen mittels freier Flamme die Capillare *k* und das Gasentbindungsrohr *g* bei offenem Quetschhahn Q_2. Nach beendeter Entlüftung saugt man mittels einer Wasserstrahlpumpe das Quecksilber in *C* so hoch, daß aus dem Auffanggefäß alle Luft entfernt und die Capillare oberhalb Q_2 ganz mit Wasser gefüllt ist. Zweckmäßig beläßt man auch in *C* etwas luftfreies Wasser, um übertretendes Salzsäuregas zu lösen. Man entfernt nun die Flamme und erzeugt durch Abkühlung in *K* ein starkes Vakuum, das ein Emporsteigen von Quecksilber in g zur Folge hat.

In den Trichter *T* werden nun 20 ccm konzentrierte Eisenchlorürlösung (S. 784) eingefüllt, die in den Kolben *K*, natürlich unter Vermeiden von Lufteintritt, einfließen gelassen und mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure nachgespült werden. Man bringt nun das Wasserbad *W* unter den Kolben *K* und erhitzt dessen Inhalt zum Sieden. Nach Verlauf einer halben Stunde wird das Wasserbad entfernt, die Entwicklung des Stickoxyds durch Erhitzen mit freier Flamme eingeleitet, und durch Kochen die Hauptmenge des Gases nach *C* übergeführt. Ist die Gasentwicklung schwach geworden, so unterbricht man die Erhitzung, saugt das noch gelöste Stickoxyd aus der Zersetzungsflüssigkeit durch das beim Abkühlen entstehende Vakuum heraus und treibt das Gas nach neuerlichem Zusatze von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und Kochen nach *C*. Das daselbst befindliche Gas wird in eine Meßbürette, z. B. diejenige von Hempel, übergeführt und nach Zufügen von $^1/_2$ ccm Wasser behufs Absorption des Chlorwasserstoffdampfes die Messung des Gasvolumens unter Ablesung der Temperatur und des Barometers vorgenommen.

Nach Liechti und Ritter (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 1; 1903) gibt die Schlösingsche Methode auch bei Gegenwart von organischen Substanzen (für welchen Fall sie ursprünglich ausgearbeitet war) sehr gute Resultate, was jedoch von Th. Pfeiffer (ebenda, 42, 612; 1903) bestritten wird. Ruff und Gersten (Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 419; 1911) weisen darauf hin, daß die Methode von Schlösing-Grandeau bei Anwesenheit von Arseniten und Sulfiden stets zu kleine Werte gibt.

Nach Meisenheimer und Heim (Ber. 38, 3834; 1905) kann man mit Benutzung der Schlösingschen und der von Kalman (Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 194; 1890) angegebenen Methode in einer Probe direkt Salpetersäure neben salpetriger Säure (letztere durch Reduktion mit Jodwasserstoff zu Stickoxyd) bestimmen. Die schwach alkalische Lösung von 0,1—0,2 g Nitrit befindet sich in einem 50-ccm-Kölbchen, dessen weiter Hals einen dreifach durchbohrten Gummistopfen trägt. Durch eine dieser Öffnungen führt ein Zuleitungsrohr, durch das luftfreies Kohlendioxyd eingeleitet wird. Durch eine andere Öffnung ist ein zu einer Spitze ausgezogenes Gasableitungsrohr eingesetzt, das in eine mit 12%iger Natronlauge gefüllte Wanne eintaucht. Man verdrängt durch Einleiten von Kohlendioxyd alle Luft und stülpt dann über die Spitze des Gasableitungsrohres ein mit Natronlauge gefülltes Eudiometer. Hierauf werden durch ein Trichterrohr, das durch die dritte Bohrung des Gummistopfens geführt ist, 10—15 ccm 5%ige Jodkaliumlösung und dann ebensoviel verdünnte Salzsäure unter Vermeidung von Lufteintritt einfließen gelassen. Die unter Jodabscheidung sofort beginnende Stickoxydentwicklung wird durch gelindes Erwärmen unterstützt. Schließlich erhitzt man bis zum beginnenden Sieden und treibt alles Stickoxyd (entstammend der salpetrigen Säure) durch verstärktes Einleiten von Kohlendioxyd in das Meßgefäß über. Im Rückstande kann man die Salpetersäure bestimmen, indem man durch das Trichterrohr 10—20 ccm einer stark salzsauren konzentrierten

Eisenchlorürlösung einfließen läßt und das neuerlich sich entwickelnde Stickoxyd durch Einleiten in ein zweites Eudiometer überführt.

Eine andere Trennungsmethode von Nitraten und Nitriten gibt Strecker (Ber. 51, 997; 1918) an. Nitrit wird zunächst in neutraler Lösung durch Ammonchlorid zersetzt und der gebildete Stickstoff aufgefangen, dann das Nitrat nach Schlösing - Grandeau in saurer Lösung in zu messendes Stickoxyd übergeführt.

V. Die Chromat-, die Wolframat- und die Quarz-Glühmethode.

Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung (s. S. 772) entwässerten 0,8000 g Substanz werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Teile sauren und neutralen chromsauren Kalis gebracht, hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmäßig schmilzt. Gewichtsverlust = N_2O_5. Hierbei dürfen keine kohlensauren Alkalien zugegen sein. Unter ähnlichen Verhältnissen kann man nach Reich (Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 86; 1862) 2 g des Salzes mit der etwa 7fachen Menge von geglühtem carbonatfreien Quarzsand oder Quarzpulver 2—4 Stunden erhitzen, so daß der Tiegel lebhaft glüht.

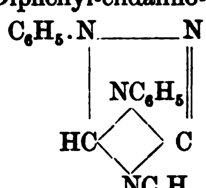
Fresenius (ebenda S. 184), Abesser (ebenda 12, 282; 1873) und Pauli (Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 494; 1897) empfehlen diese Methode, aber Alberti und Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 103; 1892) wie die meisten anderen Chemiker halten sie für nicht genügend zuverlässig. Bei Anwesenheit von Perchlorat läßt sie von vornherein im Stich. Bei Gegenwart von NaCl gibt sie wegen Verflüchtigung zu hohe Resultate, ebenso bei Anwesenheit von Sulfaten, da bei der Glühtemperatur die nicht flüchtige Kieselsäure die flüchtige Schwefelsäure (welche natürlich dissoziiert) austreibt.

Gooch und Kuzirian (Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 323; 1911) empfehlen das Erhitzen und dann das Schmelzen mit 4 Teilen Natriumparawolframat.

VI. Nitronmethode von Busch.

(Ber. 38, 861, 4055; 1915; s. a. Gutbier, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 494; 1905; Hes, Zeitschr. f. anal. Chem. 48, 81; 1909; Pooth, ebenda S. 375; L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 46; 1921.)

Die von Busch aufgefundenen Endiminodihydrotriazole sind Basen, deren Nitrate sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. Das schwerstlösliche Nitrat bildet das Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol



das als „Nitron“ sowohl als Base wie als Sulfat von E. Merck, Darmstadt, in den Handel gebracht wird.

Die Löslichkeit des Nitronnitrats ist von Busch und Gutbier bestimmt worden. Nach Busch erhält man bei Zugabe von 5—6 Tropfen 10%iger Nitronacetatlösung zu 1 ccm der zu untersuchenden Lösung, welche Nitrat-Ion enthält, bei 0,00003 g HNO_3 in 1 ccm die Fällung von Nitronnitrat sofort, bei 0,000015 g HNO_3 in 1 ccm die Fällung von Nitronnitrat nach 2 Stunden deutlich, bei 0,0000075 g HNO_3 in 1 ccm die Fällung von Nitronnitrat nach 5 Stunden deutlich.

Der Analysengang zur Bestimmung von Nitraten nach Busch ist aus folgendem zu entnehmen:

Man löst ca. 0,08—0,12 g Natriumnitrat — oder die entsprechende Menge anderer nitrathaltiger Substanzen — in 80 ccm Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase auf und erhitzt die Lösung nach Zugabe von 12—15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden; dann entfernt man die Flamme und fügt zu der heißen Lösung 12—15 ccm einer 10%igen Lösung von „Nitron“ in 5%iger Essigsäure hinzu.

Das Reaktionsgemisch wird mit einem kurzen Glasstabe umgerührt und dann sich selbst $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden überlassen: in der anfangs noch klaren, durch das „Nitronacetat“ etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit beginnt direkt oder nach kurzer Zeit — meist bei einer Temperatur von 50—60° — die Abscheidung des in prächtigen, seidenartigen, dünnen Nadeln krystallisierenden „Nitronnitrats“, welches bald die ganze Flüssigkeit durchsetzt und sich nach und nach am Boden des Becherglases ablagert.

Nachdem das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man das Becherglas in Eiswasser ein, gießt nach 1—$1^1/_2$ Stunden den Niederschlag bei schwach arbeitender Saugpumpe durch Dekantation mit der Mutterlauge auf einen bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauertiegel (S. 41) auf und saugt ihn erst dann fest und gründlich ab, wenn das Becherglas auch nicht mehr die geringsten Spuren des Niederschlages enthält.

Dann schreitet man zu dem Auswaschen des Niederschlages; hierzu benutzt man 10—12 ccm Wasser von 0° und bringt davon jedesmal ungefähr 1 ccm bei schwach arbeitender Saugpumpe mit dem ganzen Niederschlag in Berührung.

Die letzten Spuren des Waschwassers werden durch scharfes Absaugen soweit als möglich entfernt, und dann wird der Neubauertiegel samt Inhalt bei 105—110° abermals bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, welche gewöhnlich nach 45 Minuten eingetreten ist.

L. W. Winkler (l. c.) säuert die zwischen 0,01 g und 0,05 g NO_3' enthaltende Lösung mit 1 ccm Eisessig an, fällt wie oben bei 60—70° mit 10 ccm „10%iger“ Nitronacetatlösung, läßt im Dunklen 24 Stunden bei 15—20° stehen, filtriert und wäscht den Niederschlag mit 50 ccm gesättigter Nitronnitratlösung. Der scharf abgesaugte Niederschlag wird 2—3 Stunden bei 100° getrocknet.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ (Mol.-Gew. 375,29) für das gefällte Nitronnitrat.

Ist die gefundene Menge des Nitronnitrats in g = G und die abgewogene Menge des Nitrats in g = a, so ergibt sich der Prozentgehalt an Natriumnitrat ($NaNO_3$) = $\frac{22{,}652\ (\log = 1{,}35510) \times G}{a}$.

Kaliumnitrat (KNO_3) = $\frac{26{,}941\ (\log = 1{,}43042) \times G}{a}$,

Salpetersäure (HNO_3) = $\frac{16{,}794\ (\log = 1{,}22511) \times G}{a}$.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen für Nitronnitrat ergibt sich, daß für die mit „Nitron" ausgeführten Analysen ein geringer Fehlbetrag auftreten muß, der bei obiger Analysenvorschrift nach Gutbier 0,1 bis 0,25 % nicht übersteigen sollte (s. hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1681; 1905). Da nach den von Busch und Gutbier veröffentlichten Analysenresultaten häufig eine vollständige Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten beobachtet wurde, zuweilen letztere sogar einen geringen Mehrbetrag zeigten, so kann dies nur auf Zurückhalten von etwas Nitronacetat durch ungenügendes Waschen des Nitronnitrats erklärt werden. Die Löslichkeit des Nitronnitrats wird nach der Winklerschen Vorschrift des Auswaschens mit gesättigter Nitronnitratlösung kompensiert.

Neben der Salpetersäure bilden nach Busch (l. c.) noch andere Säuren schwer lösliche Salze mit „Nitron". Von den in Betracht kommenden Anionen lassen sich die wichtigeren ohne Schwierigkeit eliminieren bis auf die der Chlorsäure und der Überchlorsäure (s. a. Radlberger, Chem. Zentralbl. 1910, II, 685).

Im folgenden sind die Säuren zusammengestellt, welche schwer lösliche Salze mit Nitron bilden, wobei die in Klammern angeführten Zahlen diejenige Konzentration der betreffenden Säure angeben, bei welcher eine Fällung durch Nitron nicht mehr erfolgt.

Bromwasserstoff (1: 800) kann in bekannter Weise mittels Chlor entfernt werden.

Jodwasserstoff (1 : 20 000) wird am besten durch Jodat (Nitronjodat ist leicht löslich) oxydiert und Jod in bekannter Weise entfernt.

Salpetrige Säure (1: 4000) ist durch Hydrazinsulfat zu zerstören.

Chromsäure (1 : 6000) wird zweckmäßig durch Hydrazinsulfat reduziert.

Chlorsäure wird bei einer Verdünnung 1 : 4000, Überchlorsäure sogar erst bei einer solchen 1: 50 000 nicht mehr gefällt.

Von anderen, seltener vorkommenden Säuren wirken störend: Rhodanwasserstoff (1: 15 000), Ferro- und Ferri-Cyanwasserstoffsäure sowie Pikrinsäure; das Nitronoxalat, ebenfalls schwer löslich in Wasser, fällt in stark schwefelsaurer Lösung nicht aus. Gegenwart von Chloriden bedingt zu hohe Resultate. Verbesserungswerte für diesen Fall hat Winkler (l. c.) angegeben.

Busch (Ber. 39, 1401; 1906) hat seine Nitronmethode auch zur Bestimmung von Nitrat neben Nitrit verwendet. In einer Hälfte der zu untersuchenden Lösung bestimmt man das Nitrit volumetrisch

mit Kaliumpermanganat, in der anderen bringt man nach der Oxydation des Nitrits mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung zu Salpetersäure die Gesamtmenge beider Säuren als Nitronnitrat zur Wägung. Aus der Differenz ergibt sich dann die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wird in folgender Weise ausgeführt. Die Substanz (mit einem Gehalt von 0,1—0,2 g Nitrit) wird in ca. 50 ccm Wasser gelöst, 20 ccm einer 3%igen neutralen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (Mercksches „Perhydrol") hinzugefügt und die Flüssigkeit nun auf 70° erwärmt. Alsdann lässt man mittels Tropftrichters 20 ccm reine, 2%ige Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen, wobei übrigens nicht einmal besondere Vorsicht erforderlich ist, erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit 12 ccm Nitronacetat-Lösung (s. S. 789).

Über die Wiedergewinnung von Nitronbase aus Nitronnitrat vgl. man Busch (l. c.) und Collins (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1710).

Bestimmung des Perchlorats und Chlorats im Chilisalpeter [1]).

Dieser für manche Verwendungen des Salpeters schädliche Körper, dessen qualitative Nachweisung auf S. 771 angeführt worden ist, kommt wohl in jeder Sendung von Chilisalpeter vor. Jedenfalls muß stets darauf geachtet werden.

Zum Nachweis und colorimetrischen Bestimmung der Perchlorate im Chilisalpeter benutzt Monnier (Chem. Zentralbl. **1917**, I, 816) die Eigenschaft der Perchlorate, mit Methylenblau violette, grün reflektierende Niederschläge bzw. Färbungen zu geben.

Alle Methoden zur Bestimmung des Perchlorats beruhen darauf, das schon vorhandene Chlorion des Chlorids im Salpeter zu bestimmen, dann in einer anderen Probe von Salpeter das Perchlorat in Chlorid umzuwandeln und durch eine neue Titrierung auf Chloride das Gesamtchlor, mithin durch Differenz das Perchlorat zu bestimmen.

Schon durch einfaches längeres Erhitzen kann man den Sauerstoff des Perchlorats austreiben und es dadurch in Chlorid umwandeln. Dies benutzen Sjollema (Chem. Ztg. **20**, 1002; 1896) und Freytag (Chem. Zentralbl. **1898**, I, 1203; auch Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 1021; 1898), der dafür ausführliche Vorschriften gibt.

Nach Selckmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 101; 1898) ist dies zeitraubend und unsicher. Er schmilzt 5—10 g Salpeter von ermitteltem Chloridgehalt in einem Porzellantiegel von 40—50 ccm Inhalt mit dem 3—4fachen Gewichte von Bleispänen bei allmählich steigender Hitze, rührt mit einem Kupferdraht um und steigert nach 10—15 Minuten die Hitze auf 1—2 Minuten bis zur dunklen Rotglut des Tiegelbodens. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgeweicht, das Bleichlorid durch Erwärmen mit Natriumbicarbonat oder Natronlauge zersetzt, filtriert und im Filtrat das Chlorid mit Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

[1]) S. auch später den Abschnitt „Chlorat" und „Perchlorat".

Hönig (Chem. Ztg. 27, 32; 1903) findet, daß man mit Ferrum limatum gute Resultate bekommt. Man setzt 2—3 g Fe zu 5—10 g im Nickeltiegel geschmolzenem Salpeter und erhitzt $^1/_2$ Stunde, ohne den Tiegel zum wahrnehmbaren Glühen zu bringen.

Erck (ebenda 21, 21; 1897) will erst das vorhandene Chlorid durch Kochen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und Alkohol zersetzen und dann das Perchlorat durch Glühen in Chlorid überführen.

Winteler (Chem. Ztg. 21, 75; 1897) rügt verschiedene Fehlerquellen der bis dahin verwendeten Verfahren. Er findet, daß rauchende Salpetersäure bei 200°, also im Druckrohre, die Überchlorsäure quantitativ zu Chlorid reduziert; doch muß man etwa vorhandene Chlorsäure durch Eindampfen mit Salzsäure vorher entfernen.

O. Förster (Chem. Ztg. 22, 357; 1898) empfiehlt folgende Methode als durchaus zuverlässig: Man erhitzt 10 g des Salpeters (dessen Chloridgehalt man natürlich kennen muß) mit der gleichen Menge chlorfreier Soda in einer bedeckten Platinschale oder geräumigem Porzellantiegel über voller Flamme, bis die Schmelze dünnflüssig wird und nur noch kleine Blasen wirft, was 10 Minuten dauert; nach dem Lösen in Salpetersäure bestimmt man das Chlorjon wie gewöhnlich. Nach Wogrinz und Kuber (Chem. Ztg. 43, 21; 1919) ist die Förstersche Methode diejenige, die auch bei der Perchloratbestimmung im Ammonsalpeter zuverlässige Werte gibt, im Gegensatz zu den Methoden von Tschernobajeff (s. S. 795) und Winteler (s. o.).

Ähnlich ist die vielfach angewandte Hallesche Methode (Krische, Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln 1909, 108): 5 g Salpeter werden nach Vermischen mit etwa 3 g Soda im Nickeltiegel einige Minuten auf einer Asbestplatte getrocknet, dann mit allmählich vergrößerter Flamme weiter erhitzt und $1^1/_2$ Stunden im Schmelzen erhalten. Die erkaltete Schmelze wird aus dem Tiegel mit heißem Wasser ausgelöst, die kalte Lösung mit Salpetersäure schwach angesäuert und die Kohlensäure durch starkes Schütteln ausgetrieben. Die in einen 250-ccm-Kolben gebrachte Lösung wird mit chloridfreiem kohlensauren Kalk im Überschuß versetzt, 20 Minuten gekocht, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und 200 ccm des Filtrats gleich 4 g Salpeter mit $n/_{10}$-Silbernitratlösung titriert. Ebenso wird eine Lösung von 4 g Salpeter auf 200 ccm mit Wasser aufgefüllt, mit $n/_{10}$-Silbernitratlösung titriert. Die Differenz beider Titrationen mit 0,1386 multipliziert, ergibt den Gehalt des Salpeters an Kaliumperchlorat.

Blattner und Brasseur (Chem. Ztg. 22, 589; 1898) bestimmen zunächst das Chloridchlor, erhitzen dann 5—10 g Salpeter mit 8—15 g Kalkhydrat (chlorfrei) 15 Minuten lang auf dem Bunsenbrenner, lösen nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure und bestimmen nun das Gesamtchlor nach beliebigen Methoden (Chlorat sollte nach ihnen im Salpeter nicht vorkommen; vgl. aber unten). Zur Aufschließung ist das Kalkhydrat dem Carbonat oder Ätzkalk wegen leichterer Manipulation vorzuziehen.

Dittrich und Bollenbach (Ber. 38, 751; 1905) schmelzen den perchlorathaltigen Salpeter mit der sechsfachen Menge Natriumnitrit und bestimmen in der mit warmem Wasser ausgelaugten Schmelze das nach der Gleichung $KClO_4 + 4\,KNO_2 = KCl + 4\,KNO_3$ gebildete Chloridchlor gewichtsanalytisch mit Silbernitrat.

Besonders empfohlen wird von verschiedenen Autoren ein Zusatz von Braunstein (Pyrolusit) zur besseren Zersetzung des Perchlorats, zuerst von Hellich (Chem. Ztg. 18, 485; 1894).

Die als Methode der Hamburger Handelslaboratorien (vgl. Ahrens und Hett, Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 1020; 1898) bekannte Ausführungsform ist folgende:

20 g der Probe werden in einer Schale aus Eisen oder Reinnickel von etwa 200 ccm Inhalt mit etwa 6 ccm kalt gesättigter Sodalösung durchtränkt, etwa 1 g chlorfreies Mangansuperoxyd zugegeben und der Inhalt der Schale bei gelinder Wärme eingetrocknet; dann wird über einem kräftigen Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht und die Schale 15 Minuten lang so stark erhitzt, daß sie dunkle, aber doch deutlich sichtbare Rotglut zeigt; die Schale wird dabei bedeckt gehalten. Nach beendeter Schmelzung wird erkalten gelassen, mit heißem Wasser aufgenommen, die Lösung in einen 250-ccm-Kolben gebracht, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt, filtriert und 50 ccm des Filtrates (= 4 g Salpeter) in ein Becherglas abpipettiert. Diese werden mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) versetzt, und Permanganat (40 g im Liter) zur Oxydation des gebildeten Nitrites unter Umschwenken zugetröpfelt, bis die rote Farbe eine Minute bestehen bleibt. Nach beendeter Oxydation werden 5 ccm einer kaltgesättigten Eisenammoniumalaunlösung zugesetzt und nach Volhard titriert. Die Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter $n/_{10}$-Silberlösung zwischen hier und der Chloridbestimmung nach S. 169 multipliziert mit $0{,}01386 \times 25$ gibt die Prozente $KClO_4$.

C. Gilbert hat in einer Broschüre: Methoden zur Bestimmung des Perchlorats (Tübingen 1899) folgende bestimmte Anweisungen für die Braunstein-Methode gegeben.

a) Man löst 25 g Salpeter zu 250 ccm und bestimmt in 50 ccm des Filtrats das Chlorid durch Titrieren mit Silbernitrat (1 ccm = 0,01 g NaCl) und Kaliumchromat (S. 169).

b) Ferner erhitzt man 25 g Salpeter, am besten unter Zusatz von 2,5 g reinstem gepulvertem Pyrolusit (von Merck), in einem Nickeltiegel mit tief konkavem Deckel von 70 ccm Inhalt im Luftbade auf 540° und erhält $^1/_2$ Stunde lang auf dieser Temperatur [1]). Die wässerige Lösung der Schmelze wird auf 250 ccm gebracht, filtriert und das Chlorid von neuem wie oben bestimmt. Die Differenz der Bestimmungen a) und b), multipliziert mit 2,37, ergibt den Gehalt an Natriumchlorat. Als Luftbad dient das bekannte von Lothar Meyer konstruierte

---

[1]) Dupré (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 825; 1902) verfährt im wesentlichen ganz wie oben, läßt aber den Pyrolusit fort und erhitzt eine Stunde lang auf 545° in dem von Gilbert empfohlenen Luftbade.

(zu beziehen von Edm. Bühler, Mechaniker in Tübingen), welches 3—6 Tiegel aufzunehmen vermag, unter Anwendung eines guten Gasdruckreglers (z. B. von Junckers und Co. in Dessau) und eines Pyrometers (S. 247) oder eines bis 550° gehenden Glasthermometers (S. 244). Man prüfe nach Beendigung der Arbeit, ob der Rückstand im Platintiegel noch ohne merkliche Gasentwicklung schmilzt. Man kann natürlich das Chlorid auch nach Volhard (S. 169) oder gewichtsanalytisch bestimmen.

Bei Gegenwart von Jodat schmilzt man nach Ahrens und H. Gilbert unter Zusatz von Soda. 20 g der getrockneten Salpeterprobe werden mit 2—3 ccm konzentrierter Sodalösung durchtränkt, 1 g MnO_2 zugesetzt, eingetrocknet und 15 Minuten bei dunkler Rotglut im Schmelzen erhalten. Die Lösung der Schmelze wird mit Permanganatlösung oxydiert und das Chlor nach Volhard bestimmt.

Neben Perchlorat hat man im Natronsalpeter auch Natriumchlorat gefunden und sich mit seiner gesonderten Bestimmung beschäftigt. So wurde nach Märcker (Chem. Zentralbl. 1898, II, 925) in 107 Proben Salpeter an Perchlorat gefunden: Maximum 5,64, Minimum 0,27, im Mittel 0,94% Perchlorat; daneben nach der dort angewendeten Methode 0,1—1,0% Chlorat. Es wird vorgeschlagen, $1^1/_2$% Perchlorat in bezug auf Schädlichkeit für die Landwirtschaft nicht zu beanstanden; doch sind die praktischen Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen.

Mennicke (Chem. Ztg. 22, Rep. 197; 1898) will Chlorid, Chlorat und Perchlorat in folgender Weise nebeneinander bestimmen. a) Der Chilisalpeter wird mit etwas Alkalihydrat oder Carbonat geglüht und dadurch alle Chlorverbindungen in Chlorid umgewandelt, das man bestimmt. b) Chlorid + Chlorat findet man, wenn man 5 g Salpeter mit 10 g chlorfreiem Zinkstaub und 150 ccm 1%iger Essigsäure $^1/_2$ Stunde schwach kocht, filtriert und im Filtrat das Chlorion bestimmt. c) Das ursprüngliche Chlorid wird im Salpeter direkt bestimmt. Es sollen auf diesem Wege beachtenswerte Mengen von Chlorat gefunden werden.

Blattner und Brasseur (Chem. Ztg. 24, 793; 1900) behandeln eine Lösung von 5—10 g des Nitrats mit überschüssiger schwefliger Säure in Gas- oder Flüssigkeitsform, wodurch nur das Chlorat (nicht das Perchlorat) reduziert wird, vertreiben das überschüssige SO_2 durch Kochen und Sättigen die warme Flüssigkeit mit Calciumcarbonat. Nach dem Erkalten titrieren sie das jetzt im Filtrat vorhandene Chlorid in gewöhnlicher Weise und erhalten somit das Chlorat durch Abzug des von vornherein im Nitrat enthaltenen, besonders bestimmten Chlorids. Schließlich bestimmen sie das Gesamtchlor durch Glühen des Nitrats mit Kalkhydrat, wie schon oben beschrieben, und finden somit durch Differenz das Perchlorat.

Das (Chem. News 101, 38; 1910; s. a. Virgili, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1503) reduziert Chlorate mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung in der Kochhitze und bestimmt den Überschuß des Zinnchlorürs mit Jodlösung oder titriert direkt in der Siedehitze die alkalische Chlorat-

lösung mit Zinnchlorür unter Verwendung einiger Kubikzentimeter salzsauren Anilins als Indicator.

Arnould (Mémorial des poudres et salpêtres, 1902) beschreibt die in dem französischen Regierungslaboratorium angewendete Methode. Man fällt das schon vorhandene Chlorid mit neutraler Silbernitratlösung, filtriert, erwärmt auf 90° und reduziert das Chlorat durch Zusatz eines Überschusses von Bleinitrat, das man mit Wasser aufschüttelt und ohne Filtrieren anwendet. Die Trübung wird durch einige Tropfen verdünnter Salpetersäure fortgenommen. Wenn dann noch eine Opaleszenz bleibt, so ist Chlorat vorhanden gewesen, das man durch Vergleichung mit ähnlich hergestellten, mit bekannten Mengen Chlorat versetzten Flüssigkeiten schätzt. Es wird für die französischen Pulverfabriken verlangt, daß der Salpeter weniger als 0,01 % Chlorid, 0,01 % Chlorat und 0,1 % Perchlorat enthalte.

Zur Bestimmung von Perchloraten, Chloraten und Jodaten im Salpeter hat Tschernobajeff (Chem. Ztg. 29, 442; 1905) die Methode von Lemaître (Mon. Scient. 18, I, 253; 1904) verbessert. Man erhitzt 5 g Salpeter mit 3 g wasser- und chloridfreiem Natriumsulfit in einem bedeckten Platintiegel (da die Schmelze anfangs ein wenig schäumt) auf einer kleinen Flamme bis zur Erzielung einer ruhig fließenden Masse, wozu nur 3—5 Minuten erforderlich sind; die erhaltene Schmelze wird nach dem Erkalten in etwa 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit einem Überschuß von $n/_{20}$-Silbernitratlösung und 6 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, auf einem Sandbade fast zum Sieden erwärmt und bei dieser Temperatur fast $^1/_2$ Stunde lang gehalten zur Entfernung der salpetrigen Säure uud Erhaltung eines gut filtrierbaren Niederschlages. Nach dem Erkalten filtriert man den AgCl-Niederschlag ab und wäscht; das Filtrat samt dem Waschwasser wird mit 2—3 ccm Eisenalaunlösung versetzt und mit $n/_{20}$-Rhodankaliumlösung zurücktitriert. Auf diese Weise wird der Gesamtchlor- und der Jodgehalt bestimmt.

Zur Ermittlung des Chlorats und Jodats werden 10 g Salpeter in 50—100 ccm Wasser gelöst und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und 0,3—0,4 g Eisenpulver hinzugefügt. Nach 15—20 Minuten ist alles Eisen gelöst und alles Chlorat reduziert (s. Hendrixson, Amer. Chem. Journ. 32, 242; 1903). Nach Zufügung eines Überschusses von $n/_{20}$-Silbernitratlösung wird zur Entfernung der Stickoxyde die Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Sandbade fast zum Sieden erwärmt, nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat nach Volhard wie oben mit Rhodankaliumlösung titriert. Perchlorat bleibt unangegriffen.

Die im Chilisalpeter vorkommenden Mengen von Jodat sind sehr klein, so daß ihre Bestimmung selten lohnen wird.

Nach Beck (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 669, 686; 1906) sollte an Salpeter für die Nitritfabrikation nebst einem Garantiegehalt von 96—97 % $NaNO_3$ die Forderung gestellt werden, daß das ursprünglich vorhandene NaCl und das aus der Zersetzung von Natriumperchlorat (durch Schmelzen mit Soda, Kalk oder Braunstein) entstehende NaCl den Maximalbetrag von 1 % nicht übersteigt.

2. **Ammonnitrat** (Ammonsalpeter).

Die Analyse wird durch Bestimmen des Ammoniakgehaltes durch Destillation oder Titration (s. Abschnitt Ammoniaksoda) vorgenommen. Der Salpetersäuregehalt wird in der Regel nach der Nitrometermethode (S. 781) oder nach der Methode von Arnd (S. 779) ermittelt. Man berücksichtige, daß nach der letztangeführten Methode auch der Ammoniakgehalt mitbestimmt wird. Für militärische Zwecke wird ein Ammonnitratgehalt von mindestens 99% verlangt. Feuchtigkeit wird durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Der Wassergehalt soll in dem für militärische Zwecke bestimmten Ammonsalpeter 0,6% nicht überschreiten, der Glührückstand (bestimmt durch Abrauchen und schwaches Glühen von 5 g Substanz) soll höchstens 0,3% betragen. Nitrit soll abwesend sein. In geringen Mengen wird es colorimetrisch (S. 268) ermittelt. Über Pyridinbestimmung (vgl. verflüssigtes Ammoniak, sowie Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 271), über Perchloratbestimmung, vgl. S. 791 und 1012.

3. **Kalksalpeter** (Norgesalpeter)
(s. Dinslage, Chem. Ztg. 35, 1045; 1911).

Die Stickstoffbestimmung erfolgt wie im Natronsalpeter vorteilhaft nach der Methode von Berl-Jurrissen, S. 194 und 783, oder der Devarda-Methode S. 779. Das technische Produkt enthält ungefähr 13% Stickstoff. Die Wasserbestimmung wird mit kleiner, vom Tiegelboden etwa 10 cm entfernter Flamme durchgeführt. Nitritgehalt wird mit $n/_{100}$-Permanganatlösung ermittelt.

Anhang.

Kalkstickstoff (Calciumcyanamid[1]) (Monnier, Chem. Ztg. 35, 601; 1911; Stutzer, ebenda S. 694; Kappen, ebenda S. 950; Dinslage, ebenda S. 1045; Feld, Journ. f. Gasbel. 46, 564; 1903; Caro, Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 2405; 1910).

Die Stickstoffbestimmung wird nach Kjeldahl ausgeführt, indem 2,5 g des feingepulverten Durchschnittsmusters in einen schwer schmelzbaren Kolben von 300 ccm eingewogen, mit etwa 10 ccm Wasser zu einem homogenen Brei durchgeschüttelt und nach Zusatz von ca. 2 g Paraffin und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden, während

[1]) Über die Cyanamid- und Dicyanamidbestimmung im Kalkstickstoff vgl. man Bd. II, Kapitel Cyanverbindungen und Düngeranalyse, sowie Caro, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 2405; 1910; Liechti und Truninger, Chem. Ztg. **40**, 365; 1916; Hager und Kern, Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, 309; 1916; **30**, 53; 1917; Stutzer, ebenda **29**, 417; 1916; Kappen, ebenda **31**, 31; 1918; Hene und van Haaren, ebenda S. 129, Dafert und Miklausz, Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österr. **1919**; Neubauer, Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 247, 254; 1920. Über Stickstoffbestimmung in Mischungen von Norgesalpeter mit Kalkstickstoff vgl. man Stutzer (Chem. Ztg. **38**, 597; 1913).

der ersten halben Stunde mit kleiner Flamme, zum gelinden Sieden erhitzt werden. Ein Zusatz von Kupfer oder Quecksilber erfolgt nicht. Der abgekühlte Aufschluß wird mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, dann auf 500 ccm aufgefüllt und aus 100 ccm hiervon, wie S. 779 beschrieben, unter Zusatz von 1—2 g Zinkstaub und 90 ccm konzentrierter Natronlauge das gebildete Ammoniak abgetrieben. Bei Anwendung von 2,5 g ergeben die Anzahl Kubikzentimeter verbrauchter $n/_1$-H_2SO_4 $\times$ 0,5604 (log = 0,74850 — 1) die Prozente Stickstoff im Kalkstickstoff. Technischer Kalkstickstoff enthält 19—22% Stickstoff, daher sind zur Neutralisierung des Ammoniaks 40,00 ccm $n/_1$-H_2SO_4 vorzulegen.

A. Betriebskontrolle bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter.

Bei dieser Art der Salpetersäurefabrikation besteht die Betriebskontrolle wesentlich in der Ermittelung des Ausbringens und der Qualität der Salpetersäure. Daneben muß darauf geachtet werden, daß keine Stickstoffoxyde in den Kamin oder sonstwie in die Luft entweichen. Die eventuell entstehenden Abgase werden wie bei der Schwefelsäurefabrikation (S. 815) untersucht.

Außerdem kommt nur noch die Untersuchung des aus der Retorte abgestochenen Bisulfats in Frage, die man wie folgt vornimmt.

1. Freie Säure wird mit Normalnatronlauge titriert. Bei größeren Mengen von Eisenoxyd oder Tonerde fügt man, ohne Zusatz eines Indicators, Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines Niederschlages erscheinen, welche die Beendigung der Reaktion anzeigen.

2. Salpetersäure kann im Nitrometer oder Gasvolumeter nach derselben Methode wie der Chilisalpeter im Nitrometer für Salpeter bestimmt werden, nämlich durch Auflösen im Hahntrichter mit ganz wenig Wasser und Zersetzen mit viel Schwefelsäure (S. 188 und 781). Da im Bisulfat stets nur wenig Salpetersäure vorhanden ist, so muß man das Nitrometer für Säuren mit seiner engen Meßröhre nehmen oder aber das S. 193 Fig. 74 beschriebene Instrument mit mittlerer Kugel, das über und unter dieser eingeteilt ist und als Universalnitrometer dient. (Berechnung s. S. 782 und 811.)

3. Eisenoxyd und Tonerde (s. „Sulfat").

B. Herstellung der Salpetersäure durch Luftverbrennung.

Zur Ermittelung des Stickoxydgehaltes in den aus den elektrischen Öfen der Luftverbrennung entweichenden Gasen (s. hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 811; 1906; Le Blanc und Niiranen, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 541; 1906; Förster und Koch, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 2161, 2209; 1908) bedient man sich am besten der konzentrierten Schwefelsäure als Absorptionsmittel. Nach Einschaltung einer größeren Misch- und Oxydationsflasche, worin das zu untersuchende Gas wenigstens eine Minute zum Zwecke möglichst

vollständiger Oxydation zu Stickstoffperoxyd [1]) verweilen muß, führt man das Gas durch zwei intensiv wirkende, mit gemessenen Mengen konzentrierter Schwefelsäure beschickte Absorptionsapparate (hierzu eignen sich die von Wislicenus, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 50; 1902 angegebenen und von Hugershoff, Leipzig, gelieferten Glockenwaschflaschen sehr gut, ferner auch die Schraubenwaschflaschen von Greiner und Friedrichs (Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 132; 1919), absorbiert in diesen das Stickstoffperoxyd und mißt dann durch einen Aspirator die Menge des nicht absorbierbaren Gases.

Die Verbindung der einzelnen Apparatenteile kann natürlich nicht durch Gummischläuche geschehen, da diese von den nitrosen Gasen zerstört werden, und dadurch die Gaszusammensetzung geändert erscheinen würde (s. Lunge und Berl, l. c. S. 812). Man muß entweder die einzelnen Apparatenteile durch Glasschliffe zusammenfügen (welche durch zerflossenes Phosphorpentoxyd geschmiert werden), oder man bedient sich der Ludwigschen Platindichtung (Ber. **1**, 232; 1868), indem man über die Verbindungsstelle der zusammenstoßenden Glasrohre von gleichem Durchmesser ein 0,05 mm starkes Platinblech rollt und darüber einen Kautschukschlauch schiebt, welcher mittels Ligaturen das Platinblech fest an die Rohre preßt. Nach beendeter Absorption entleert man die Absorptionsapparate in eine mit Glasstöpsel gut verschließbare Glasflasche, schüttelt zur homogenen Verteilung gut durch und nimmt zur Analyse aliquote Teile, in denen man durch das Nitrometer den Gesamtstickstoff bestimmt.

Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1281; 1905) empfiehlt $n/_{10}$-Natronlauge als Absorptionsmittel, deren Absorptionswirkung nach Lunge und Berl (ebenda **19**, 861; 1906), Grau und Ruß (Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1172), Ehrlich und Ruß (ebenda **1912**, I, 476) unvollständig ist, da stets mehrere Prozent Stickoxyd unabsorbiert bleiben. Man kann nach diesen Autoren die Natronlauge nur dann anwenden, wenn man hinter die Lauge noch ein Absorptionsgefäß mit Schwefelsäure einschaltet.

Vollständig wird die Absorption nitroser Gase, wenn sie vor dem Eintritt in die Absorptionslauge oder in Wasser durch Ozon zu Salpetersäureanhydrid oxydiert werden.

Haber und König (Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 725; 1907) oxydieren ein abgemessenes Volumen des entstandenen Stickoxyds in einer trockenen Flasche mit Wasserstoffsuperoxyd zu Salpetersäure und titrieren diese mit Barytwasser. Zur vollständigen Absorption müssen nach Ehrlich und Ruß (l. c.) zwei Vorlagen mit 1%iger oder eine Vorlage mit $1^1/_2$%iger Wasserstoffsuperoxydlösung eingeschaltet werden.

Über optische Analyse von Stickoxyd-Luftgemischen s. S. 339.

---

[1]) Über die Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxyds haben Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1291; 1905), Lunge und Berl (ebenda **19**, 861; 1906 und **20**, 1716; 1907) und Bodenstein (ebenda **22**, 1154; 1909; Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 183; 1918 und Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, 145; 1918) gearbeitet.

C. Herstellung von Salpetersäure durch Ammoniakverbrennung[1]).

I. Bestimmung der Verbrennungsausbeute.

a) Aspiratormethode[2]).

Es wird je eine Gasprobe mittels einer mit Wassermanometer und Thermometer versehenen Aspiratorflasche von ca. 10 l Inhalt durch eine im nachfolgenden angegebene Absorptionsapparatur hindurch, vor und hinter dem Kontakt aus dem Ofen angesaugt. In 2 Stunden werden ca. 8 l Wasser gleichmäßig ablaufen gelassen. Alle Schlauchverbindungen sind bis zur Berührung der Glasrohre zusammenzuschieben. Vor Beginn der Entnahme wird die Gasdichtheit der Apparatur geprüft, indem man etwas Wasser auslaufen läßt und beobachtet, ob der erzielte Unterdruck während einer Viertelstunde bestehen bleibt. Dann erst öffnet man den Eintrittshahn für das Gas.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes in Volumprozenten a des Gasgemisches legt man eine 200 ccm fassende Waschflasche mit eingeschliffenem Stopfen gefüllt mit 100 ccm $n/_2$-Schwefelsäure vor, welche nach Beendigung der Gasentnahme unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit $n/_2$-Natronlauge zurücktitriert werden. Der Verbrauch an Kubikzentimetern $n/_2$-H_2SO_4 sei c. Das Volumen des Restgases reduziert auf 760 mm Hg, 0° C und Trockenheit wird aus dem gewogenen Wasserauslauf aus der Aspiratorflasche und dem abgelesenen Unterdruck am Manometer, welcher vor und nach der Gasentnahme gleich sein muß, sowie der Gastemperatur in der Flasche berechnet. Es sei gleich R_1 Liter.

Dann ist der Ammoniakgehalt in Vol.-% $= \dfrac{100\,c \cdot 0{,}0112}{R_1 + c \cdot 0{,}0112} = a.$

Die Absorptionseinrichtung für die nitrosen Gase besteht aus folgenden in der Strömungsrichtung des Gases hintereinandergeschalteten Teilen:

Ein mit Asbestpfropfen in die heiße Probeöffnung eingedichtetes, mit Asbestschnur gut isoliertes enges Glasrohr mit Glashahn, ein mit Eis gekühltes U-Rohr von ca. 20 mm lichter Weite und 200 mm Schenkellänge als Kühler und Oxydationsraum. (Arbeitet der Ofen mit mehr als 9 Vol.-% Ammoniak, so werden vorteilhaft noch vor dem U-Rohr in gleichmäßigem Strom etwa 50—200 ccm Sauerstoff oder eine entsprechend größere Menge Luft durch Verdrängung aus einer geschlossenen Flasche mittels eingetropften Wassers dem Gasstrom in einem T-Stück zugemischt. Dieses Gasvolumen ist wie das Restgas zu reduzieren und von diesem in Abzug zu bringen.) Dann folgen 2 Sicherheitswaschflaschen von je 200 ccm Inhalt ohne Stopfen mit angeschmolzenen Glasröhrchen, die erste mit 100 ccm, die zweite mit 50 ccm $n/_2$-Natronlauge gefüllt.

---

[1]) Die Zusammenstellung der im Abschnitt C angegebenen Methoden rührt von Herrn Dr. K. Blumrich her, welcher sich hierbei auf die Erfahrungen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning stützen durfte.

[2]) Methode der Farbwerbe vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M.

Nach beendeter Gasentnahme werden Druck und Temperatur am Aspirator abgelesen, der Wasserauslauf gewogen und nach Lösung der Verbindung mit dem Ofen noch eine Viertelstunde langsam Luft durch die Apparatur gesaugt. Nun wird der Inhalt des U-Rohres quantitativ herausgespült und titriert. Dazu werden d_1 ccm $n/_2$-Natronlauge verbraucht. Hierauf wird der Inhalt der Waschflaschen nach gutem Nachspülen in einem Meßkloben auf 1000 ccm aufgefüllt und 200 ccm davon mittels $n/_2$-Schwefelsäure und Methylorange als Indicator zurücktitriert. Daraus berechnen sich d_2 ccm $n/_2$-Natronlauge, welche insgesamt neutralisiert wurden. Die gesamte aus dem oxydierten Stickoxyd erhaltene Säuremenge entspricht dann $d_1 + d_2 = d$ ccm $n/_2$-Säure.

Mit der auf 1000 ccm aufgefüllten Lauge werden ferner 5 ccm $n/_5$-Kaliumpermanganatlösung, welche mit 100 ccm auf 40° C erwärmtes destilliertes Wasser und 10 ccm 20%iger reiner Schwefelsäure versetzt wurden, tropfenweise unter lebhaftem Schütteln titriert. Die verbrauchten m ccm Lauge lassen berechnen, wieviel Kubikzentimeter $n/_2$-Natronlauge (e) durch salpetrige Säure neutralisiert wurden.

$$e = \frac{1000}{m} \text{ ccm } n/_2\text{-Natronlauge.}$$

Das Volumen des Restgases, in gleicher Weise wie bei der Ammoniakbestimmung reduziert, sei R_2 Liter. Der Stickoxydgehalt in Volumprozenten b des auf sein Volumen vor der Verbrennung zurückgerechneten Gasgemisches ist dann:

$$\frac{100 \,.\, d \,.\, 0{,}0112}{R_2 + [2{,}5 \,.\, e + 3\,(d - e)] \,.\, 0{,}0112} = b.$$

Die Faktoren 2,5 und 3 im Nenner sind die durch den Sauerstoffverbrauch bei der Verbrennung und Oxydation zu HNO_2 und HNO_3 stattfindenden Kontraktionen des Gasvolumens, bezogen auf 1 Volumen NO. Da für NH_3 und NO dasselbe Mol.-Volumen von 22,4 l in Rechnung gesetzt wurde, ist der gesuchte Umsatz:

$$\text{Umsatz} = \frac{100\,b}{a}\,\%.$$

Die kleine Volumzunahme durch die falsche Verbrennung des NH_3 zu N_2 ist dabei vernachlässigt, so daß die Resultate je nach Ammoniakkonzentration und Umsatz um 0,5—1,5% zu hoch gefunden werden. Richtig ist die Berechnung:

$$\text{Umsatz} = \frac{100 \,.\, b}{a} \cdot \frac{1 - 0{,}0125\,a}{1 - 0{,}0125\,b}\,\%.$$

Die Methode liefert bei aufmerksamer Ausführung Resultate, welche um höchstens ± 0,25% zwischen gleichzeitigen Parallelanalysen schwanken. Zeitliche Schwankungen in der Ammoniakkonzentration des Gasgemisches fälschen das Resultat praktisch nicht, örtliche dagegen nur dann nicht, wenn die Proben an geeigneten Stellen der Leitungen als richtiger Durchschnitt aus dem Gaßstrome entnommen werden.

b) Mit zwei evakuierten Kolben.

Zwei Rundkolben von 1—2 l Inhalt, welche mit je einem aufgeschliffenen Glasstopfen, der ein kurzes Rohr von 2 mm lichter Weite mit Glashahn trägt, verschlossen sind, werden unter Messung des restlichen Druckes evakuiert. Liegt die Gaskonzentration der Öfen über 9 Vol.-% NH_3, so evakuiert man den Kolben für die NO-Bestimmung nur auf ca. 80 mm Hg, über 10 Vol.-% NH_3 nur auf 160 mm Hg usw., damit genügend Sauerstoff zur Ausoxydation vorhanden sei. Hierauf läßt man mittels je einer Niveauflasche und langem Schlauch Wasser von Raumtemperatur eintreten, bis bei gleicher Höhe der Niveaus Gleichgewicht eintritt.

Die Gewichte der beiden so gefüllten Kolben seien G_1 und G_2 kg.

Zur Gasentnahme werden die vorher gut ausgetrockneten Kolben auf das gleiche Vakuum wie bei der Bestimmung von G_1 und G_2 ausgepumpt und mittels eines engen, Glas an Glas mittels Schlauchverbindung angeschlossenen Rohres durch sehr langsames Öffnen des Gashahnes mit dem Gasgemisch aus dem Innern des Ofens vor, bzw. hinter dem Kontakt gleichzeitig gefüllt.

Nach Anschluß an den Schlauch der Niveauflasche läßt man etwa 50 ccm Wasser in die Kolben eintreten und schüttelt diese von Zeit zu Zeit durch einige Sekunden. Nach einer halben Stunde ist außer der praktisch vollständigen Absorption der Ausgleich der Temperatur mit der des Raumes bewirkt. Nun erst läßt man weiteres Wasser in die Kolben treten nahe bis zum Druckausgleich des Restgases mit dem äußeren Luftdruck, schüttelt nochmals und stellt unter Vermeidung eines Zurücktretens von Wasser durch den Hahn die vollständige Druckgleichheit außen und innen mittels der Niveauflasche her. Nun werden die Kolben neuerlich gewogen. Die Gewichte seien g_1 und g_2 kg.

$G_1 - g_1$ und $G_2 - g_2$ sind dann die Liter Restgas, welche auf 0° 760 mm und Trockenheit reduziert, R_1 und R_2 Liter ergeben.

Die absorbierte Ammoniak- bzw. Säuremenge wird durch Titration der Kolbeninhalte mit $n/_5$-Schwefelsäure (c ccm), bzw. $n/_5$-Natronlauge (d ccm) unter Verwendung von Methylorange als Indicator bestimmt.

Dann ist ähnlich wie unter a)

$$\text{Ammoniakgehalt in Vol.-\%} = \frac{100 \cdot c \cdot 0{,}00448}{R_1 + c \cdot 0{,}00448} = a.$$

Als Kontraktionsfaktor kann für die gesamte Acidität zur Abkürzung der Methode erfahrungsgemäß 2,9 angenommen werden. Daher ist

$$\text{Stickoxydgehalt in Vol.-\%} = \frac{100 \cdot d \cdot 0{,}00448}{R_2 + 2{,}9 \cdot d \cdot 0{,}00448} = b.$$

Ferner:

$$\text{Umsatz} = \frac{100 \cdot b}{a} \cdot \frac{1 - 0{,}0125\,a}{1 - 0{,}0125\,b}\,\%.$$

Diese Methode gestattet eine schnelle Bestimmung des momentanen Umsatzes mit Schwankungen zwischen gleichzeitigen Parallelanalysen von höchstens ± 0,5% des Umsatzes.

Zeitliche Schwankungen der Ammoniakkonzentration verursachen selbst bei langsamer Gasentnahme größere Fehler.

Man kann die Methode genauer machen, wenn man größere evakuierte Flaschen verwendet [1]), das Gas sehr langsam einströmen läßt und den HNO_2-Gehalt der Säure nach der Titration mit Natronlauge und Ansäuerung mit Schwefelsäure mit Permanganatlösung bestimmt. Zu achten ist dabei auf den Verbrauch von Permanganat zur Oxydation des Indicators, welcher jedoch ermittelt und abgezogen werden kann. Die als HNO_2 und HNO_3 gefundenen NO-Mengen werden dann mit den Faktoren 2,5 und 3,0 wie unter a) (S. 800) in Rechnung gezogen.

c) Mit einer evakuierten Flasche und Sauerstoffbestimmung.

Eine Flasche von 3—5 l Inhalt. mit eingeschliffenem Stopfen und Glashahn daran, wird evakuiert (bei mehr als 9 Vol.-% NH_3 weniger stark) und mit dem Gase hinter dem Kontakt gefüllt. Dann läßt man ca. 100—200 ccm Wasser eintreten und wartet eine Stunde unter zeitweiligem Schütteln. Hieraut wird mittels einer Niveauflasche noch Wasser bis zum Druckausgleich mit der Atmosphäre eingelassen, die Flasche gewogen (g) und dieses Gewicht von dem Gewicht der vollständig mit Wasser gefüllten Flasche (G) abgezogen. G—g ergibt auf 0°, 760 mm Hg und Trockenheit bezogen das Restgas R^1/Liter. Nachdem man durch Einfließenlassen von Wasser einen Überdruck hergestellt hat, wird eine Gasprobe von 100 ccm aus der Probeflasche entnommen und im Orsatapparat auf ihren Sauerstoffgehalt analysiert (n^1 %). Nun wird der Inhalt der Flasche mit $n/_{10}$-Lauge (a ccm) und Methylorange und hierauf nach Ansäuern mit Schwefelsäure unter Berücksichtigung des Verbrauches für die Oxydation des Indicators mit $n/_2$ Permanganat (b ccm) titriert.

Das danach korrigierte Restgas $R = R^1 - 0{,}0028 . b$ Liter.

Der korrigierte Sauerstoffgehalt

$$n = \frac{\frac{n^1 R^1}{100} - 0{,}0028\, b}{R^1 - 0{,}0028\, b} \text{ Vol.-\% } O_2,$$

die im Restgas enthaltene Menge Salpetersäure:

$$s = \frac{a \,.\, 6{,}302}{R} \text{ g/cbm.}$$

Aus s g HNO_3/cbm und n % O_2 errechnet sich unter Berücksichtigung des Sauerstoffverbrauches bei der Verbrennung zu N_2 gegenüber dem bei der Verbrennung zu NO und bei dessen Oxydation der Umsatz. Es ist vorteilhaft, eine Tabelle anzulegen, welche nach folgender Formel berechnet werden kann:

$$\text{Umsatz} = \frac{s}{8{,}417 - 0{,}438\, n - 0{,}0127\, s} \text{ \%}.$$

[1]) Das Volumen des Restgases kann in diesem Falle auch aus dem bekannten Volumen und dem gemessenen Druck in der Flasche nach Absorption mit einer bestimmten, konstanten Wassermenge berechnet werden.

Die Methode gibt nur auf ca. ± 1,5 % untereinander übereinstimmende Resultate, die etwas höher liegen als die nach der Aspiratormethode gefundenen. Besonders ist der mögliche kleine Fehler bei der O_2-Bestimmung von großem Einfluß auf das Resultat. Bei starken örtlichen Schwankungen der Ammoniakkonzentration ist trotzdem nur diese Methode anwendbar.

Eine ähnliche Methode beschreibt Baumann (Chem. Ztg. 43, 466; 1919).

Anmerkung: Bei allen Umsatzbestimmungen darf Phenolphthalein als Indicator nicht angewendet werden, da es infolge des CO_2-Gehaltes der Gase zu hohe Werte liefert. Dagegen können außer Methylorange auch Methylrot oder Paranitrophenol als Indicator dienen.

II. Verunreinigungen der Gase.

Als Kontaktgifte können wirken: Schwefelwasserstoff, Acetylen, Silicium- und Phosphorverbindungen sowie Cyanverbindungen (vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 32, II, 94; 1919).

III. Stickoxydbestimmung in der Absorptionsanlage.

Man kann die unter Ia und b, S. 799 und S. 801, beschriebenen Absorptionsmethoden für Stickoxyde anwenden. Doch bleibt bei der Aspiratormethode das gekühlte U-Rohr weg.

Man bezieht vorteilhaft die Menge der gefundenen Stickoxyde als NO in Volumprozenten, oder als HNO_3 in Gramm pro Liter auf den zur vollständigen Oxydation bis zu N_2O_5 nicht mehr nötigen Gasrest (Stickstoff-Sauerstoffgemisch):

für Ia): $\frac{100 \cdot d \cdot 0{,}0112}{R - e \cdot 0{,}0056}$ Vol.-% NO oder $\frac{100 \cdot d \cdot 0{,}0315}{R - e \cdot 0{,}0056}$ g HNO_3 je Liter

für Ib): $\frac{100\, d \cdot 0{,}00448}{R}$ Vol.-% NO oder $\frac{100\, d \cdot 0{,}0126}{R}$ g HNO_3 je Liter

Hierbei bedeutet: d die im ccm $n/_2$-Natronlauge ausgedrückte Menge der Stickstoff-Sauerstoffsäure, R das auf Normalbedingungen reduzierte Restgas und e die durch salpetrige Säure neutralisierte Anzahl ccm $n/_2$-Natronlauge.

Über weitere Methoden vgl. man Chem. Zentralbl. 1915, II, 1215 und 1920, II, 275, 678.

Salpetersäure.

Die reine, wasserfreie Salpetersäure, HNO_3, ist kaum längere Zeit aufzubewahren, da sie, besonders im Licht, sehr bald unter Abgabe von Sauerstoff Untersalpetersäure bildet, welche die farblose Säure gelb oder bei größerer Menge N_2O_4 rot färbt. Der Siedepunkt ist 83°; spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ ein wenig über 1,52.

Die stärkste Säure des Handels, aus Natronsalpeter erzeugt, hat im reinen Zustande, wenn fast frei von N_2O_4, ein spez. Gewicht von 1,50 oder ein wenig darüber, entsprechend 94—95% HNO_3. Sie siedet etwas über 86°. Nach modernen Hochkonzentrationsverfahren werden im großen fast chemisch reine Salpetersäuren bis zu 99,5% Salpetersäuregehalt hergestellt. Beim Kochen starker Salpetersäure erhöht sich der Siedepunkt, indem mehr Säure als Wasser ins Destillat übergeht, bis der Siedepunkt 120,5° erreicht ist, wobei dann bei Atmosphärendruck eine Säure von 68,9% HNO_3 (spez. Gew. 1,42) unverändert überdestilliert. Verdünntere Säuren haben wieder einen niedrigeren Siedepunkt und geben beim Kochen unter beständiger Erhöhung des Siedepunktes mehr Wasser als Säure ab, bis sie auch wieder auf dem Siedepunkt 120,5° und der obigen Zusammensetzung der eutektischen Mischung anlangen.

Die älteren Tabellen über die Beziehungen des spez. Gewichtes von Salpetersäuren zu ihrem Prozentgehalte, namentlich auch die von Kolb, sind durch die Untersuchung von Lunge und Rey (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 165; 1891) überflüssig geworden, auf der die unten folgende Tabelle basiert. In neuerer Zeit sind von einer Reihe von Autoren neue Tabellen zur Gehaltsbestimmung konzentrierter Salpetersäuren durch das spezifische Gewicht veröffentlicht worden. Die Angaben von Veley und Manley (Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 1227; 1903; Chem. Ztg. 29, 1207; 1905), Ferguson (Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 781; 1905) und Pützer (Chem. Ztg. 29, 1221; 1905) stimmen mit den Zahlen von Lunge und Rey weitgehend überein, während die falschen Werte von Winteler (Chem. Ztg. 29, 689, 1009; 1905, s. hierzu Lunge, ebenda S. 689, 1072) im Maximum bis 2,8% abweichen. Ein Vergleich der Angaben der verschiedenen Beobachter ist durch folgende Tabelle ermöglicht:

Dichten	1,485	1,490	1,495	1,500	1,505	1,510	1,515	1,520
1. Lunge und Rey .	87,7	89,6	91,6	94,1	96,4	98,1	99,1	99,7
2. Veley und Manley	87,5	89,6	91,1	94,0	96,5	97,8	98,7	99,8
3. Ferguson	87,6	89,7	91,4	93,7	—	—	—	—
4. Pützer	—	90,1	92,1	94,6	96,9	98,5	99,6	—
5. Winteler	86,3	88,2	90,2	91,8	93,6	95,6	97,3	99,7

Zu den ausführlichen Tabellen von Lunge und Rey geben wir noch eine Tabelle (S. 810) für die Korrektion der beobachteten spez. Gewichte für etwas höhere und niedrigere Temperaturen als die dabei zugrunde gelegte Normaltemperatur der Säure von 15°, bezogen auf Wasser von der Temperatur 4° als Einheit [1]). (Siehe die Tabelle auf S. 807.)

Selbstverständlich ist diese Tabelle, wie alle ähnlichen, für ganz reine Säuren ausgearbeitet worden und kann für die immer ver-

[1]) Eine ausführliche Tabelle darüber gibt Fuchs, Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 747; 1898.

unreinigten technischen Säuren nicht genau stimmen. Bei Schwefelsäure und Salzsäure ist der Unterschied mit Ausnahme der stärksten Säure nicht groß, wohl aber bei der technischen Salpetersäure infolge ihres Gehaltes an niedrigeren (meist als Untersalpetersäure in Rechnung gestellten) Stickstoffoxyden. Man hatte wohl schon von verschiedenen Seiten (Loring Jackson und Wing (Chem. Ztg. **11**, Rep., 273; 1887) und R. Hirsch (Chem. Ztg. **12**, 911; 1888) auf diesen Einfluß der Untersalpetersäure auf das spezifische Gewicht aufmerksam gemacht, ohne jedoch einen Weg zur Abhilfe zu zeigen. Denn die von Hirsch (l. c.) gemachte Annahme, daß 1% HNO_2 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist unstatthaft, wie Lunge und Marchlewski bewiesen haben (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 10; 1892). Ihre Beobachtungen zeigten für die praktisch wichtigste stärkste Säure folgendes Ergebnis:

Spez. Gewicht der Ausgangssäure: 1,4960 bei $^{15}/_{4}{}^{0}$ im luftleeren Raum.

N_2O_4 %	Änderung des spez. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 %	Änderung des spez. Gew. durch N_2O_4
0,25	0,00050	6,75	0,04475
0,50	0,00075	7,00	0,04650
0,75	0,00150	7,25	0,04720
1,00	0,00300	7,50	0,05000
1,25	0,00475	7,75	0,05165
1,50	0,00675	8,00	0,05325
1,75	0,00775	8,25	0,05500
2,00	0,01050	8,50	0,05660
2,25	0,01250	8,75	0,05825
2,50	0,01425	9,00	0,06000
2,75	0,01625	9,25	0,06160
3,00	0,01800	9,50	0,06325
3,25	0,01985	9,75	0,06500
3,50	0,02165	10,00	0,06600
3,75	0,02350	10,25	0,06815
4,00	0,02525	10,50	0,06975
4,25	0,02690	10,75	0,07135
4,50	0,02875	11,00	0,07300
4,75	0,03050	11,25	0,07450
5,00	0,03225	11,50	0,07600
5,25	0,03365	11,75	0,07750
5,50	0,03600	12,00	0,07850
5,75	0,03775	12,25	0,08050
6,00	0,03950	12,50	0,08200
6,25	0,04175	12,75	0,08350
6,50	0,04300		

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch dieser Tabellen bei gleichzeitigem Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure verdeutlichen. Man habe das spezifische Gewicht einer 2,93% N_2O_4 enthaltenden Salpetersäure zu 1,4994 bei 20° festgestellt. Man ersieht sodann zunächst aus der Korrektionstabelle auf S. 810, welche auch bei etwas unter 13° und über 17° liegenden Temperaturen unbedenklich Ver-

wendung finden kann, daß das spezifische Gewicht bei 15° beträgt: 1,4994 + 0,009 = 1,5084. Nach der obigen Tabelle ist von letzterem Gewichte für 2,93% (oder rund 3,00%) N_2O_4 abzuziehen 0,0180. Man hat also nach Beseitigung des Einflusses der Untersalpetersäure als spezifisches Gewicht der reinen Säure 1,5084 − 0,0180 = 1,4904. Für diese Zahl findet man in der großen Tabelle (S. 807 f.) die runde Ziffer 1,490, entsprechend einem Prozentgehalt von 89,56 NO_3H. Hätte man aber statt dessen ohne Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure direkt das auf 15° reduzierte Gewicht 1,5084 in der großen Tabelle aufgesucht, so hätte man es gefunden in der Mitte zwischen 1,509 mit 97,79% HNO_3 und 1,508 mit 97,45% HNO_3, also entsprechend einem Gehalt von $\frac{(97{,}79 + 97{,}45) \,.\, 5}{10} = 97{,}59\%$. Man hätte also statt des wirklichen Gehaltes von 89,56% einen solchen von 97,59% irrtümlich angenommen.

Bei Verwendung dieser stärksten Salpetersäure für Nitrierungszwecke pflegt man die gesamte N_2O_4 als unwirksam anzusehen, worauf der Gebrauch der Tabelle (S. 805) sich stützt. Für viele Fälle (besonders bei Mischung mit starker Schwefelsäure) ist es allerdings das Richtigere, die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen nach der Formel: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. Man müßte dann den halben Abzug machen, für den eine besondere Tabelle anzufertigen wäre.

Lunge und Marchlewski (Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 330; 1892) haben auch noch mit zwei schwächeren Salpetersäuren (1,4509 und 1,4018 spez. Gew.), welche sich ebenfalls den im Handel vorkommenden Stärken anschließen, ähnliche Tabellen zur Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure aufstellen wollen, indessen — augenscheinlich wegen der teilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure (s. hierzu Saposchnikoff, Chem. Zentralbl. **1900**, II, 708; **1901**, II, 1330) — keine regelmäßigen Ergebnisse erzielt; noch weniger mit schwächeren Säuren.

Genaue Messungen scheinen Pascal und Garnier (Chem. Zentralbl. **1919**, III, 1037) bezüglich des Einflusses von N_2O_4 auf die Dichte reiner Salpetersäure zwischen 0° und 30° ausgeführt zu haben.

Analytische Bestimmung der Untersalpetersäure. a) Die Ermittlung derselben in stärkster Salpetersäure wird zur Korrektur des direkt gefundenen spezifischen Gewichtes (s. S. 805) wie folgt vorgenommen: Man läßt nach Lunge die Säure aus einer genau kalibrierten, in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette, welche man mit Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volumen auf 40° erwärmter, etwa halbnormaler Permanganatlösung (15,803 g $KMnO_4$ im Liter), die mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen. Vor der Titration läßt man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Konstanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Die Anzahl der Kubikzentimeter Säure, welche zur Entfärbung des Permanganats

Tabelle der spezifischen Gewichte von Salpetersäuren bei 15° C, bezogen auf Wasser von 4°, nach Lunge und Rey, umgerechnet auf das Atomgewicht des Stickstoffs = 14,01.

NB. Diese Tabelle gilt nur für chemisch reine, auch von Untersalpetersäure freie Salpetersäure, nicht für Säuren des Handels.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	0,5	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	1	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	1,5	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	2	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	2,5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	3	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	3,5	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	4	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	4,5	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	5	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	5,5	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	6	9,14	10,67	20,22	17,24	10,95	0,097	0,113	0,214	0,183	0,116
1,065	8,7	6,5	9,86	11,50	21,79	18,59	11,81	0,105	0,122	0,232	0,198	0,126
1,070	9,4	7	10,56	12,32	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	7,5	11,26	13,14	24,90	21,24	13,49	0,121	0,141	0,268	0,228	0,145
1,080	10,6	8	11,95	13,94	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,285	0,243	0,155
1,085	11,2	8,5	12,63	14,73	27,91	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	9	13,30	15,52	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,174
1,095	12,4	9,5	13,98	16,31	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,338	0,289	0,183
1,100	13,0	10	14,66	17,10	32,40	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	10,5	15,33	17,88	33,88	28,89	18,35	0,169	0,198	0,374	0,319	0,203
1,110	14,2	11	15,99	18,66	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,213
1,115	14,9	11,5	16,66	19,44	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,222
1,120	15,4	12	17,33	20,22	38,32	32,67	20,75	0,194	0,226	0,429	0,366	0,232
1,125	16,0	12,5	17,99	20,99	39,78	33,91	21,54	0,202	0,236	0,448	0,381	0,242
1,130	16,5	13	18,65	21,76	41,24	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	13,5	19,31	22,53	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,262
1,140	17,7	14	19,97	23,30	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,503	0,429	0,273
1,145	18,3	14,5	20,63	24,07	45,61	38,89	24,70	0,236	0,276	0,522	0,445	0,283
1,150	18,8	15	21,28	24,83	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,541	0,461	0,293
1,155	19,3	15,5	21,93	25,59	48,49	41,35	26,26	0,253	0,296	0,560	0,478	0,303
1,160	19,8	16	22,59	26,35	49,93	42,57	27,04	0,262	0,306	0,579	0,494	0,314
1,165	20,3	16,5	23,24	27,11	51,37	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	17	23,89	27,87	52,81	45,03	28,59	0,280	0,326	0,618	0,527	0,335
1,175	21,4	17,5	24,53	28,62	54,23	46,24	29,36	0,288	0,336	0,637	0,543	0,345
1,180	22,0	18	25,17	29,37	55,66	47,45	30,14	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	18,5	25,82	30,12	57,08	48,67	30,91	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	19	26,46	30,87	58,50	49,86	31,68	0,315	0,367	0,696	0,593	0,377
1,195	23,5	19,5	27,08	31,60	59,88	51,06	32,43	0,324	0,378	0,716	0,610	0,388
1,200	24,0	20	27,72	32,34	61,28	52,25	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	20,5	28,34	33,07	62,67	53,43	33,94	0,341	0,398	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	21	28,97	33,80	64.05	54,61	34,68	0,351	0,409	0,775	0,661	0,420
1,215	25,5	21,5	29,59	34,53	65,43	55,79	35,43	0,360	0,420	0,795	0,678	0,430
1,220	26,0	22	30,22	35,26	66,82	56,97	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	22,5	30,86	36.01	68,24	58,18	36,95	0,378	0,441	0,836	0,713	0,453
1,230	26,9	23	31,51	36,76	69,66	59,40	37,72	0,388	0,452	0,857	0,731	0,464

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1,235	27,4	23,5	32,15	37,51	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,878	0,749	0,475
1,240	27,9	24	32,80	38,27	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,899	0,767	0,487
1,245	28,4	24,5	33,45	39,03	73,96	63,06	40,05	0,416	0,486	0,921	0,785	0,4[illegible]
1,250	28,8	25	34,11	39,80	75,42	64,31	40,84	0,426	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	25,5	34,76	40,56	76,86	65,54	41,62	0,436	0,509	0,965	0,823	0,522
1,260	29,7	26	35,42	41,32	78,30	66,76	42,40	0,446	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	26,5	36,07	42,08	79,74	67,99	43,18	0,456	0,532	1,009	0,860	0,546
1,270	30,6	27	36,73	42,85	81,20	69,24	43,97	0,466	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	27,5	37,39	43,62	82,66	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,899	0,571
1,280	31,5	28	38,05	44,39	84,12	71,73	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	28,5	38,71	45,16	85,57	72,97	46,34	0,497	0,580	1,100	0,938	0,595
1,290	32,4	29	39,37	45,93	87,04	74,21	47,13	0,508	0,592	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	29,5	40,03	46,70	88,50	75,46	47,92	0,518	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	30	40,69	47,47	89,96	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	30,5	41,35	48,24	91,41	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	31	42,04	49,05	92,95	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	31,5	42,74	49,88	94,52	80,59	51,19	0,562	0,656	1,243	1,060	0,673
1,320	35,0	32	43,45	50,69	96,06	81,90	52,02	0,574	0,669	1,268	1,081	0,687
1,325	35,4	32,5	44,15	51,51	97,61	83,23	52,86	0,585	0,683	1,293	1,103	0,700
1,330	35,8	33	44,86	52,34	99,18	84,57	53,71	0,597	0,696	1,319	1,125	0,714
1,3325	36,0	33,25	45,23	52,77	100,00	85,26	54,15	0,603	0,703	1,333	1,136	0,722
1,335	36,2	33,5	45,59	53,19	100,80	85,94	54,58	0,609	0,710	1,346	1,147	0,729
1,340	36,6	34	46,32	54,04	102,41	87,36	55,49	0,621	0,725	1,372	1,171	0,744
1,345	37,0	34,5	47,05	54,90	104,04	88,71	56,34	0,633	0,738	1,399	1,193	0,758
1,350	37,4	35	47,79	55,76	105,67	90,09	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	35,5	48,54	56,63	107,31	91,50	58,11	0,658	0,767	1,454	1,240	0,787
1,360	38,2	36	49,32	57,54	109,04	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,266	0,803
1,365	38,6	36,5	50,10	58,45	110,76	94,44	59,98	0,684	0,798	1,512	1,289	0,819
1,370	39,0	37	50,88	59,36	112,49	95,91	60,91	0,697	0,813	1,541	1,314	0,834
1,375	39,4	37,5	51,66	60,27	114,21	97,38	61,85	0,710	0,829	1,570	1,339	0,850
1,380	39,8	38	52,49	61,24	116,05	98,95	62,84	0,724	0,845	1,601	1,366	0,867
1,3833	40,0	38,33	53,03	61,89	117,28	100,00	63,51	0,734	0,856	1,622	1,383	0,879
1,385	40,1	38,5	53,32	62,21	117,89	100,52	63,84	0,738	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	39	54,17	63,20	119,76	102,11	64,85	0,753	0,878	1,665	1,419	0,901
1,395	40,8	39,5	55,04	64,22	121,70	103,76	65,90	0,768	0,896	1,698	1,447	0,919
1,400	41,2	40	55,94	65,27	123,69	105,46	66,98	0,783	0,914	1,732	1,476	0,938
1,405	41,6	40,5	56,89	66,37	125,77	107,23	68,11	0,799	0,932	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	41	57,83	67,47	127,86	109,01	69,24	0,815	0,951	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	41,5	58,80	68,60	130,00	110,84	70,40	0,832	0,971	1,840	1,568	0,996
1,420	42,7	42	59,80	69,77	132,21	112,73	71,60	0,849	0,991	1,877	1,601	1,017
1,425	43,1	42,5	60,81	70,95	134,45	114,63	72,81	0,867	1,011	1,916	1,633	1,038
1,430	43,4	43	61,83	72,14	136,71	116,56	74,03	0,884	1,032	1,955	1,667	1,059
1,435	43,8	43,5	62,86	73,35	139,00	118,51	75,27	0,902	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	44	63,97	74,64	141,44	120,60	76,59	0,921	1,075	2,037	1,737	1,103
1,445	44,4	44,5	65,09	75,97	143,91	122,70	77,93	0,941	1,097	2,079	1,773	1,126
1,450	44,8	45	66,20	77,24	146,37	124,80	79,26	0,960	1,120	2,122	1,810	1,149
1,455	45,1	45,5	67,33	78,56	148,87	126,93	80,62	0,980	1,143	2,166	1,847	1,173
1,460	45,4	46	68,51	79,94	151,49	129,16	82,03	1,000	1,167	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	46,5	69,76	81,38	154,22	131,49	83,51	1,022	1,192	2,259	1,926	1,223
1,470	46,1	47	71,01	82,86	157,02	133,88	85,03	1,044	1,218	2,308	1,968	1,250
1,475	46,4	47,5	72,34	84,41	159,96	136,38	86,62	1,067	1,245	2,359	2,012	1,278
1,480	46,8	48	73,71	86,01	162,99	138,97	88,26	1,091	1,273	2,412	2,057	1,306

Vol.-Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von			N_2O_5	HNO_3	Säure von		
					36° Bé.	40° Bé.	48½° Bé.			36° Bé.	40° Bé.	48½° Bé.
1,485	47,1	48,5	75,13	87,66	166,12	141,63	89,95	1,116	1,302	2,467	2,103	1,336
1,490	47,4	49	76,75	89,56	169,72	144,70	91,90	1,144	1,334	2,529	2,156	1,369
1,495	47,8	49,5	78,47	91,56	173,51	147,93	93,96	1,173	1,369	2,594	2,212	1,405
1,500	48,1	50	80,59	94,04	178,21	151,94	96,50	1,209	1,410	2,673	2,279	1,448
1,501	—	—	81,03	94,55	179,17	152,76	97,02	1,216	1,419	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,46	95,03	180,08	153,54	97,52	1,224	1,427	2,705	2,306	1,465
1,503	—	—	81,85	95,50	180,97	154,30	98,00	1,230	1,435	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,24	95,95	181,83	155,03	98,46	1,237	1,443	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	50,5	82,57	96,34	182,56	155,66	98,86	1,243	1,450	2,749	2,343	1,488
1,506	—	—	82,88	96,71	183,27	156,25	99,24	1,248	1,456	2,760	2,353	1,495
1,507	—	—	83,20	97,08	183,97	156,85	99,62	1,254	1,463	2,772	2,364	1,501
1,508	48,5	—	83,52	97,45	184,67	157,45	100,00	1,259	1,470	2,785	2,374	1,508
1,509	—	—	83,81	97,79	185,31	158,00	100,35	1,265	1,476	2,796	2,384	1,514
1,510	48,7	51	84,03	98,05	185,80	158,42	100,62	1,269	1,481	2,806	2,392	1,519
1,511	—	—	84,22	98,27	186,22	158,77	100,84	1,273	1,485	2,814	2,399	1,524
1,512	—	—	84,40	98,48	186,62	159,11	101,06	1,276	1,489	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,57	98,68	187,00	159,44	101,26	1,280	1,493	2,829	2,412	1,532
1,514	—	—	84,72	98,85	187,32	159,71	101,44	1,283	1,497	2,836	2,418	1,536
1,515	49,0	51,5	84,86	99,02	187,64	159,99	101,61	1,286	1,500	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	84,98	99,16	187,91	160,21	101,76	1,288	1,503	2,849	2,429	1,543
1,517	—	—	85,09	99,29	188,15	160,42	101,89	1,291	1,506	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,20	99,41	188,38	160,62	102,01	1,293	1,509	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,29	99,52	188,59	160,79	102,12	1,296	1,513	2,867	2,444	1,552
1,520	49,4	52	85,38	99,62	188,78	160,96	102,23	1,298	1,514	2,869	2,447	1,554
1,5224	49,5	52,2	85,71	100,00	189,50	161,58	102,62	1,305	1,522	2,885	2,460	1,562

erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multipliziert, ergibt das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus der Gehalt an N_2O_4 in derselben Weise berechnet wird, wie es bei der Prüfung der Nitrose (im Schwefelsäurebetrieb) beschrieben werden wird (S. 822). Jedes Kubikzentimeter n/2-Permanganat entspricht 0,023005 (log = 0,36183 — 2) g N_2O_4; also ist bei einem Verbrauche von n ccm Permanganat und m ccm der zu prüfenden Säure der Gehalt an $N_2O_4 = \frac{0{,}023005\ n}{m}$ g pro Kubikzentimeter. Über die Berechnung der drei Stickstoffsäuren in einem Gemenge derselben vgl. später bei der Untersuchung der Schwefelsäure (S. 824).

b) Die Bestimmung kann auch in der Weise erfolgen, daß die zu untersuchende Salpetersäure zu angesäuertem überschüssigen n/2-Permanganat bei 40° zufließen gelassen und der Überschuß des Permanganats nach erfolgter Abkühlung nach der Methode von Volhard (S. 154) zurücktitriert wird. Eventuell ausgeschiedener Braunstein geht hierbei in Lösung und stört somit die Bestimmung nicht, wie dies zuweilen bei Anwendung der Lungeschen Methode (sub a) der Fall ist.

Der Gesamtsäuregehalt wird trotz der nach S. 805 in diesem Falle besonders großen Unsicherheit in der Praxis meist nur durch das Aräo-

a ... Dichte bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$; α-Änderung durch die Temperatur bei der Temperatur t.

(Natürlich muß man bei Temperaturen unter 15° die Werte der Spalte α von den beobachteten abziehen, bei Temperaturen über 15° muß man sie zuzählen, um den Wert bei 15° zu ermitteln.)

a	α 0°	α 10°	α 20°	α 30°	α 40°	α 50°	α 60°
1,520	+ 0,028	+ 0,009	— 0,009	— 0,028	— 0,045	— 0,062	— 0,079
1,510	28	9	9	28	44	60	77
1,500	27	9	9	27	42	58	75
1,490	26	8	8	26	41	57	74
1,480	26	8	8	26	40	57	73
1,470	25	8	8	25	39	56	71
1,460	25	8	8	25	39	55	70
1,450	25	8	8	25	38	54	69
1,440	25	8	8	25	38	53	68
1,430	24	7	8	24	38	53	67
1,420	24	7	8	24	37	51	66
1,410	24	7	8	24	37	51	65
1,400	24	7	8	23	37	51	63
1,390	23	7	8	23	36	50	63
1,380	22	7	8	23	36	48	61
1,370	21	7	7	21	35	47	60
1,360	20	7	7	20	34	46	58
1,350	19	6	7	20	33	45	56
1,340	19	6	7	19	32	43	54
1,330	18	6	6	18	31	42	52
1,320	18	6	6	17	30	40	51
1,310	17	6	6	17	29	39	49
1,300	17	6	6	17	27	37	47
1,290	17	6	6	17	27	37	46
1,280	17	6	6	16	27	37	46
1,270	17	6	5	16	27	36	45
1,260	17	6	5	16	27	36	45
1,250	16	5	5	15	26	35	44
1,240	16	5	5	15	25	35	44
1,230	15	5	5	15	24	34	43
1,220	15	5	5	14	24	34	43
1,210	14	4	5	14	23	33	42
1,200	13	4	5	14	23	33	42
1,190	12	4	5	13	22	32	40
1,180	12	4	4	13	22	30	39
1,170	12	4	4	12	21	29	38
1,160	12	4	4	12	20	28	36
1,150	11	4	4	11	20	27	35
1,140	11	4	4	11	19	26	33
1,130	9	3	4	11	18	25	31
1,120	9	3	4	10	17	24	30
1,110	8	2	3	9	16	23	29
1,100	8	2	3	9	15	21	27
1,090	8	2	3	9	15	20	26
1,080	8	2	3	9	15	20	25
1,070	7	2	3	9	14	19	24
1,060	7	2	3	8	12	17	22
1,050	7	2	3	7	12	17	22
1,040	7	2	3	7	12	17	22
1,030	7	2	3	7	12	17	22
1,020	7	2	3	7	12	17	21
1,010	7	2	3	7	12	17	21

meter bestimmt. Natürlich kann (und sollte in allen wichtigeren Fällen) man ihn auch durch Titrieren bestimmen, was bei schwach rauchenden Säuren ohne Schwierigkeit von statten geht, indem man sie entweder vorher verdünnt und dann einen Teil herauspipettiert, oder, was sicherer ist, im konzentrierten Zustande mit der bei rauchender Schwefelsäure zu beschreibenden „Berlschen Säurepipette" abwägt. Als vorteilhaft erweist sich auch hier das Arbeiten mit dem Einlaufrohr (s. bei „Säurepipette"). Beim Titrieren muß man beachten, was S. 102 über die Zerstörung des Methylorange durch salpetrige Säure gesagt ist. Bei stark rauchenden roten Säuren gibt das Abwägen in der Lungeschen Kugelhahnpipette keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden auszuwaschen sind. Das Arbeiten mit der Berlschen Pipette (S. 870) ist von solchen Nachteilen frei. Die starke Salpetersäure trägt man mittels des Einlaufrohres langsam in überschüssige Normallauge ein, spült das Einlaufrohr gut durch und titriert den Laugenüberschuß zurück. Immerhin kann auch nach Lunge und Marchlewski wie folgt verfahren werden: 10 ccm der Säure werden (am besten aus einer Bürette) langsam in eiskaltes Wasser tropfen gelassen, auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur Titrierung verwendet, wobei eine aufs genaueste eingestellte Natronlauge zur Anwendung zu gelangen hat.

Ein etwas umständlicher, aber dafür genauerer Weg ist der; die gekühlte Säure in eine schwach erwärmte gewogene Glaskugel mit Spitze einsaugen zu lassen, diese dann zuzuschmelzen, wobei man die Kugel vorteilhaft in eine Kältemischung taucht. Die gewogene, mit rauchender Säure gefüllte Kugel zerbricht man durch Schütteln in einer mit Wasser teilweise gefüllten Glasstöpselflasche, die einige große Glasperlen zur Erleichterung des Zertrümmerns der Kugel enthält. Die wässerige Lösung wird mit Lauge titriert.

Tabelle zur Umrechnung der bei der nitrometrischen Analyse gefundenen Kubikzentimeter Stickoxyd auf Salpetersäuren verschiedener Stärke.

cm NO	HNO_3 in g	HNO_3 40° Bé. in g	HNO_3 36° Bé. in g
1	0,002 814	0,004 547	0,005 333
2	0,005 628	0,009 094	0,010 666
3	0,008 443	0,013 642	0,015 999
4	0,011 257	0,018 189	0,021 332
5	0,014 072	0,022 736	0,026 666
6	0,016 886	0,027 283	0,031 999
7	0,019 700	0,031 830	0,037 332
8	0,022 514	0,036 378	0,042 665
9	0,025 329	0,040 925	0,047 998

Man kann natürlich den Gehalt an beiden Säuren des Stickstoffs auch durch das Nitrometer ermitteln, wobei man, da eine größere Menge

von Stickoxyd zu messen ist, das Kugelnitrometer (Fig. 73, S. 193) anwenden und ganz in derselben Weise wie bei der Analyse von Salpeter, S. 781, verfahren muß, indem man 1 ccm der Säure aus einer ganz genauen Pipette in das Nitrometer einfließen läßt und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure in Anteilen dazu setzt. Aber diese Methode wird man nur anwenden, wenn gleichzeitig viel Schwefelsäure usw. vorhanden ist, also bei Misch- und Abfallsäuren, S. 878. Berechnung s. S. 811.

Sonstige Prüfung. 1. Fester Rückstand, größtenteils schwefelsaures Natron, mit wenig Eisenoxyd usw., wird bestimmt durch Abrauchen von 50 ccm an einem vor Staub geschützten Orte bis zur Trockne, Glühen und Wägen.

Merck (Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 1912) schreibt für Acidum nitricum puriss. 1,20 vor: 10 ccm Salpetersäure sollen nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

2. Schwefelsäure. a) Qualitative Prüfung auf solche nach Merck: 10 ccm Salpetersäure werden mit 90 ccm Wasser verdünnt und mit Bariumchloridlösung versetzt; nach 12stündigem Stehen soll eine Abscheidung von Bariumsulfat nicht erfolgt sein. — Man hat sich bei dieser Prüfung zu vergegenwärtigen, daß die Gegenwart von starker Salpetersäure oder von viel Chlorammonium die Schwefelsäurereaktion beeinträchtigt; man muß deshalb die Salpetersäure entweder durch Abdampfen zum allergrößten Teil entfernen oder durch nahezu vollständiges Neutralisieren der nicht abgedampften Flüssigkeit mit chemisch reiner Soda unschädlich machen.

b) Quantitative Bestimmung: Man sättigt beinahe vollständig mit reiner Soda und fällt heiß tropfenweise mit Bariumchlorid. Wenn die Säure einen merklichen festen Rückstand hinterläßt, so besteht dieser meist aus schwefelsaurem Natron, was man berücksichtigen muß.

3. Halogenwasserstoffsäuren (qualitativ nach Merck): 10 ccm Salpetersäure, mit 90 ccm Wasser verdünnt, sollen durch Silbernitrat nicht verändert werden.

Quantitativ: Man neutralisiert mit chemisch reiner Soda (ganz schwach alkalische Reaktion schadet nichts) und titriert mit Silberlösung (S. 169).

4. Schwermetalle und Erden (nach Merck): 20 ccm Salpetersäure werden mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zufügen von einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumoxalatlösung soll weder eine dunkle Farbe noch eine Trübung entstehen.

5. Eisen wird qualitativ in der vorher verdünnten Säure durch Rhodankalium gefunden, quantitativ durch Übersättigen der Säure mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt und unter Anwendung eines aschenfreien Filters bestimmt.

Spuren von Eisen bestimmt man am besten auf colorimetrischem Wege durch Rhodankalium, wofür Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 3; 1896) genaue Anleitung gibt; vgl. darüber später bei der Prüfung der Schwefelsäure.

6. Jodsäure und Jod (nach Merck). Werden 5 ccm Salpetersäure mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit einem Stückchen Zink versetzt, so darf eine zugesetzte kleine Menge von Chloroform nach dem Schütteln nicht violett gefärbt werden. — Bruining (Pharm. Weekblad 40, 969; 1903) reduziert die Jodsäure mit Ferrosulfat.

Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure bemerkt Krauch (Prüfung der Reagenzien, 3. Aufl.), daß bei $^1/_{200}\%$ Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt sein würde (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure zurückzuführen), und daß der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches, sondern als Jodsäure in der Salpetersäure aufgelöst sein. Es werden die Jodsauerstoffverbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, daß man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gibt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Überschuß von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaktion verschwinden.

Nach der Pharm.-Kommission des deutschen Apotheker-Vereins (Arch. Pharm. 1887, 93) schüttelt man zur Prüfung auf Jod und Jodsäure die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform, wobei letzteres nicht violett gefärbt werden darf, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zink.

Nach Beckurts (Fischers Jahresber. 1886, 305) ist die empfindlichste Nachweisung von Jod in Salpetersäure: Kochen von 1 ccm zur Entfernung von niedrigeren Oxyden und Oxydation alles Jods zu Jodsäure, Zusatz von 1 ccm ausgekochten Wassers und dann einiger Tropfen einer Lösung von Jodkalium und Stärke in luftfreiem Wasser, worauf eine Bläuung Jod in der ursprünglichen Lösung anzeigt. (Gegenversuch mit dem Jodkalium und reiner Säure unbedingt nötig.)

Für die Prüfung anderer Salpetersäuren als vom spez. Gew. 1,2 schlägt Merck die gleichen Methoden vor, nur empfiehlt er statt 10 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2)

13	ccm Acid. nitr. puriss.	spez. Gew.	1,153
7,5	,, ,, ,, ,, ...	,, ,,	1,3
5	,, ,, ,, fumans pur. .	,, ,,	1,486—1,500

anzuwenden.

Schwefelsäurefabrikation.

Ausgangsmaterialien.

Diese sind sämtlich schon behandelt worden: Schwefel (S. 684), Gasschwefel (S. 693), Schwefelkies (S. 695), Zinkblende (S. 727), Salpeter (S. 770), Salpetersäure (S. 803).

Betriebskontrolle.

Man beobachtet beim Bleikammerbetriebe eine ganze Anzahl von Faktoren, welche für den regelmäßigen und günstigen Verlauf des Prozesses zusammenwirken müssen, nämlich die Temperatur an verschiedenen Stellen des Systems, die Farbe der Kammergase, die Zugverhältnisse, die Stärke der Tropf- und Bodensäure, der Gay-Lussac- und Gloversäure (auch die Temperatur der letzteren), den Gehalt der Säuren an Stickstoffoxyden, die Zusammensetzung der Gase usw.

Über graphische Darstellung des Bleikammerbetriebs vgl. man Colemann (Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 1201; 1906).

Es ist nicht Sache dieses Werkes, die dabei zu beachtenden Regeln und die daraus zu ziehenden Schlüsse ausführlich zu erörtern; man findet dies im 7. Kapitel von Lunges Handbuch der Sodaindustrie, 4. Aufl., I, 916 ff. Hier sind nur die dabei in Anwendung kommenden Untersuchungsmethoden, soweit sie dem Chemiker obliegen, zu beschreiben.

Untersuchung der Gase.

Wir haben zu unterscheiden: Eintrittsgase, Kammergase von verschiedenen Stellen des Systems und Austrittsgase hinter dem Gay-Lussacturm.

Die Untersuchung der Eintrittsgase (Röstgase von den Schwefel-, Pyrit-, Blendeöfen) ist bei der Erzeugung der schwefligen Säure beschrieben worden (S. 756). Sie erstreckt sich also nur auf die Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds. Bei Röstgasen aus Schwefel soll der Gehalt an SO_2 bis zu 11,0, bei Pyriten bis zu 8,0 Vol.-% betragen. Die Bestimmung des Sauerstoffs daneben vorzunehmen, ist unnötig, da dieser im bestimmten Verhältnisse zu den Säuren des Schwefels stehen muß.

Die Untersuchung der Kammergase erfolgt meist nur durch Beobachtung ihrer Farbe (vor allem im hinteren Teile des Systems und am Ausgange), der Temperatur (vermittels an verschiedenen Stellen der Kammerwand eingelassener Thermometer) und Messung des Druckes, unter dem sie stehen, wozu die S. 229 ff. beschriebenen Manometer und Anemometer dienen, der aber oft nur in ganz roher Weise durch Lüften von Stopfen oder hydraulisch abgesperrten Glocken beobachtet wird.

Die chemische Analyse der Kammergase ist durch die Abänderung der Reichschen Methode durch Raschig (S. 762) bezüglich der Ermittlung des Gehaltes der Kammergase an Schwefeldioxyd und nitrosen Gasen zu einer leicht und rasch durchführbaren technischen Methode ausgestaltet worden, welche für die Betriebsführung wertvoll ist. Für genauere Untersuchungen sei auf die von Lunge und Naef angewendeten Methoden verwiesen (Chem. Ind. 7, 5; 1884; s. hierzu Trautz, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 526; 1904).

Untersuchung der Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturm. Diese Gase werden in erster Linie auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht, was einer der wichtigsten Faktoren für Regelung des Betriebs im ganzen und für diejenige der Schieberstellung im Austrittsrohre im besonderen ist. In den deutschen und englischen Fabriken müssen infolge der gesetzlichen Vorschriften die Endgase auch auf ihren Säuregehalt untersucht werden.

1. Bestimmung des Sauerstoffs. Man absorbiert den Sauerstoff aus dem Gase und bestimmt ihn durch die Volumverminderung. Zur Absorption dient in der Praxis entweder eine alkalische Lösung von Pyrogallol, welche aber sehr häufig erneuert werden muß und dadurch Mühe und Kosten verursacht, oder viel besser feuchter Phosphor in ganz dünnen Stengelchen, mit dem man viele Hunderte von Analysen hintereinander vornehmen kann. Nur ist zu beachten, daß der Phosphor bei Temperaturen unter 16° auf den Sauerstoff nicht einwirkt; wenn also die Bestimmung an einem kälteren Orte vorgenommen werden muß, so muß das Absorptionsgefäß in passender Weise etwas erwärmt werden (s. a. S. 290).

Da das Wasser auch die Säuren (auch Kohlensäure) aufnehmen würde, so muß das Gas vor Absorption des Sauerstoffs durch Kalilauge streichen.

Wenn man nur, wie dies das Gewöhnlichste ist, im Laufe des Tages mehrmals Einzelproben machen will, so braucht man keinen Aspirator anzuwenden; es genügt, dazu die Gasbürette selbst zu verwenden, in die man 3—4mal hintereinander aus der dazu bestimmten Öffnung im Gasabzugsrohre oder sonst woher Gas ansaugt und wieder ausstößt, worauf man annehmen kann, daß man nun das Gas aus dem Innern des Austrittsrohres in die Bürette bekommen hat, und zur Analyse desselben schreitet.

Sehr empfehlenswert ist es allerdings, daneben noch eine Dauerprobe zu machen, d. h. während des ganzen Tages und der Nacht das Gas langsam in ein Gefäß abzusaugen, aus dem man dann eine Probe zur Analyse entnimmt. Hierzu kann man einen beliebigen Aspirator aus Holz oder auch aus Metall verwenden, wenn man vorher die Säuren aus dem Gase entfernt. Dazu kann also z. B. ganz vorzüglich der weiter unten für die Bestimmung der Säuren selbst beschriebene Apparat dienen. Sonst kann man aber auch einfachere Vorrichtungen anwenden; nur müssen sie gestatten, in 24 Stunden mindestens 10 l anzusaugen und zu messen, um eine brauchbare Durchschnittsprobe zu erhalten.

(Beschreibung eines Apparates von Strype, s. Lunge, Sodaindustrie, 4. Aufl., I, 972).

Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt am besten durch feuchten Phosphor in einem Orsat-Apparate (S. 314) mit zwei Absorptionsgefäßen, von denen das erste mit Kalilauge zur Entfernung der sauren Gase, das zweite mit sehr dünnen Stengelchen von Phosphor gefüllt ist. Die Manipulation ist ganz dieselbe wie bei den Analysen der Rauchgase (S. 315).

Von anderen Apparaten sei angeführt der von Cl. Winkler abgeänderte Lindemannsche Apparat (Winkler, Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 106), Fig. 16. Die Meßröhre *A* trägt oben einen Dreiweghahn; sie hält 100 ccm, wovon die untersten 25 ccm in dem zylindrischen Teile enthalten sind, der in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist. *B* ist das mit dünnen Phosphorstengelchen gefüllte Absorptionsgefäß, *C* die Niveauflasche. Die Handhabung ist genau wie beim Orsat-Apparat, von dem in der Tat der vorliegende nur ein Abschnitt ist.

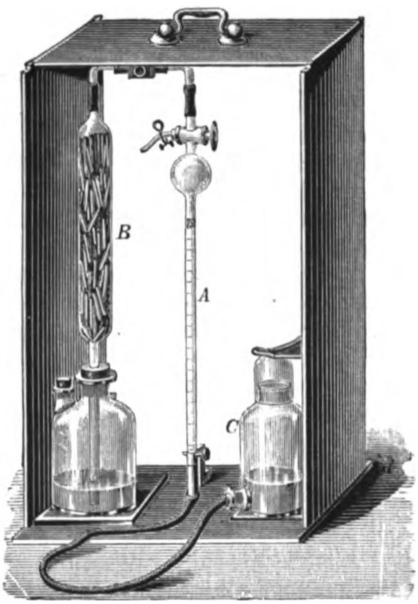


Fig. 16. Sauerstoffbestimmungsapparat von Lindemann-Winkler.

Der Apparat von M. Liebig (Post, Chem.-techn. Analyse, 2. Aufl., I, 700) arbeitet mit Pyrogallol-Kali; man saugt das Gas vermittels eines Kautschukbeutels in eine 50-ccm-Pipette und drückt es aus dieser durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in ein graduiertes Meßrohr.

Die Bestimmung des Sauerstoffs kann auch mit den entsprechend beschickten Apparaten für schnelle und kontinuierliche Gasanalyse erfolgen (vgl. S. 329).

2. Untersuchung auf Säuren. Will man das noch vorhandene SO_2 ermitteln, so läßt sich dies nach der von Raschig modifizierten Reichschen Methode (S. 762) tun, oder man saugt ein bestimmtes Volumen der Austrittgase durch Sodalösung und gießt letztere nach starker Verdünnung mit Wasser in Chlor- oder Bromwasser. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird erwärmt und mit Baryumchlorid gefällt. Je 1 g Bariumsulfat entspricht 93,78 (log = 1,97213) ccm trockenem Schwefeldioxyd (bei 0° und 760 mm, die beobachtete Dichte zugrunde gelegt).

Für eine vollständige Untersuchung dienen die folgenden Vorschriften. Man bestimmt die Säuren des Schwefels einerseits, sowie diejenigen des Stickstoffs andererseits alle zusammen, gleichviel auf welcher

Oxydationsstufe sie stehen; entweder nach der modifizierten Reichschen Methode (S. 762), oder nach folgenden Vorschriften, die im wesentlichen mit den 1878 von dem Verein englischer Sodafabrikanten erlassenen übereinstimmen, jedoch in einigen analytischen Einzelheiten verbessert und für die deutschen Verhältnisse modifiziert sind.

Man saugt kontinuierlich ein wenig von dem aus dem Gay-Lussacturm austretenden Gase mittels irgend eines konstant wirkenden Aspirators ab, und zwar in 24 Stunden mindestens $^1/_2$ cbm (in England 24 Kubikfuß = 0,68 cbm). Das abgesaugte Volumen V muß man hinreichend genau messen können, z. B. durch Eichung des Aspirators oder mittels eines Gaszählers, z. B. eines Rotamessers (S. 241) oder Capomessers (S. 240); es wird mittels der Tabellen VIII bis X auf 0° und 760 mm reduziert und heißt nun V^1. Um praktische Vergleichungen zu ermöglichen, gibt man bei den Berichten die Anzahl von Kubikmetern Kammerraum für jedes in 24 Stunden verbrannte und in die Kammern gelangende Kilogramm Schwefel an (berechnet nach wöchentlichem Durchschnitt); ferner die Entfernung des Probierloches von dem Punkte, wo die Gase den Turm verlassen. Das Gas wird durch vier Absorptionsflaschen gesaugt, von denen jede 100 ccm Flüssigkeit enthält, die eine mindestens 75 mm hohe Säule bilden soll. Die Öffnung der Einlaßröhren darf nicht über $^1/_2$ mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm salpeterfreies Normalnatron (31 g Na_2O pro Liter), die vierte 100 ccm destilliertes Wasser. Die Gase werden untersucht 1. auf Gesamtacidität (gemessen als SO_3), 2. Schwefel, 3. Stickstoff in Form von Säuren, letztere beide gemessen in Gramm pro Kubikmeter des Gases (reduziert auf 0° und 760 mm). Man verfährt wie folgt:

Man vereinigt den Inhalt der vier Flaschen, spült mit wenig Wasser nach und teilt das Ganze in drei Teile, wovon der dritte nur zur Reserve dient. Das erste Drittel wird mit Normalschwefelsäure (49,04 g H_2SO_4 in 1 l) oder Normalsalzsäure zurücktitriert und dadurch der Gesamtgehalt an Säuren: SO_2, H_2SO_4, N_2O_3, HNO_3, gemessen; die verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure nennt man x. Das zweite Drittel wird allmählich in eine warme, mit viel reiner Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali gegossen, von dem noch ein kleiner Überschuß bleiben soll, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung so weit wegnimmt, daß nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren als Salpetersäure vorhanden, ohne daß überschüssige SO_2 da wäre. Man bestimmt die Salpetersäure durch ihre Wirkung auf Eisenvitriol. Hierzu bringt man in einen Kolben 25 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g krystallisiertes Eisenvitriol und 100 g reine Schwefelsäure enthält, setzt noch 20—25 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure zu und läßt erkalten, worauf man das mit Permanganat usw. behandelte Gemisch zusetzt. Durch den Stopfen der Flasche gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem konstant wirkenden Kohlensäureapparate verbunden, die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Man verdrängt die Luft durch CO_2 und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch sulfo-

nitronsaures Eisen dunkel färbt, vollkommen hellgelb geworden ist. Dies kann $^1/_4$—1 Stunde dauern, je nach der Menge der Salpetersäure und der zugesetzten Schwefelsäure. Das nicht durch die Salpetersäure oxydierte Eisenoxydulsalz wird zurücktitriert mittels einer $n/_2$-Permanganatlösung, d. i. einer solchen, welche pro Kubikzentimeter 0,004 g Sauerstoff abgibt (Bereitung und Prüfung derselben S. 144 ff.); die verbrauchten Kubikzentimeter desselben heißen y. Da der Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell ändert, so muß man sie jeden Tag mit der Permanganatlösung vergleichen, indem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beschriebenen Apparat dient, und diese mit dem Permanganat titriert; die bei dieser Titerstellung verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat heißen z. Man findet nun die gesuchten Größen aus den ermittelten Zahlen x, y und z durch folgende Gleichungen:

a) Gesamtacidität, ausgedrückt in Gramm SO_3 pro Kubikmeter $= \frac{0,120\,(100-x)}{V^1}$.

b) Schwefel in Gramm pro Kubikmeter $= \frac{0,008\,(600-6x-z \times y)}{V^1}$

c) Stickstoff in Gramm pro Kubikmeter $= \frac{0,007\,(z-y)}{V^1}$.

Trautz (Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 526; 1904) bemerkt zu dieser Methode, daß infolge der Einwirkung von Sauerstoff und Schwefeldioxyd auf die stark alkalische Nitrat- und Nitritlösung Sulfate, Sulfite, Salze von Schwefelstickstoffsäuren und Stickoxydul gebildet werden; infolge davon findet man zu wenig Stickstoffoxyde, eine ungenaue Zahl für Gesamtsäure und zuviel Stickstoff (dies infolge Oxydation des Natriumsulfits).

Für die meisten Fälle kann man sich mit einer einfachen Bestimmung der Gesamtacidität begnügen und diese dann mit $n/_{10}$-Natron und Phenolphthalein entweder nach Lunge in dem S. 763 beschriebenen Apparate oder in der unten beschriebenen Zehnkugelröhre vornehmen. (In England ist die erlaubte Maximalgrenze 4 Grains pro Kubikfuß = 9,15 g SO_3 pro Kubikmeter des Kamingases; in Deutschland bei Austrittsgasen von Schwefelkies 5 g, bei Blende 8 g, alle Säuren berechnet als SO_3.)

Die englischen Alkaliinspektoren bedienen sich zur Absorption der Säuren eines Gemisches von 1 Vol. $n/_2$-Alkalilauge und 10 Vol. neutralisierten Wasserstoffsuperoxyds, da bei Anwendung von Alkali allein, wie oben bemerkt, störende Nebenreaktionen zwischen Sulfiten und Nitriten vorkommen (Carpenter und Linder, Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 1490; 1902).

Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 1279; 1903) weist nach, daß man die höchsten Säurezahlen bekommt, wenn die ersten Absorptionsgefäße mit Wasserstoffsuperoxyd allein, die weiteren mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd beschickt werden, und führt dies auf Zersetzung gewisser stickstoffhaltiger Verbindungen durch Wasserstoffsuperoxyd

zurück, welche nur von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen werden.

Über die Untersuchung der Endgase mittels Metanilgelbpapier sei auf S. 122 verwiesen.

3. Stickoxyd (s. a. S. 297) kann immer noch in den Austrittsgasen enthalten sein, auch wenn sie durch die Absorptionsflaschen gegangen sind. Will man es bestimmen, so schaltet man zwischen der letzten Flasche des in vorigem Abschnitte beschriebenen Apparates und dem Aspirator ein Zehnkugel-Absorptionsrohr, Fig. 17, oder eine Winklersche Schlange oder ein Greiner-Friedrichssches Schrauben-Absorptionsgefäß (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 129; 1919), ein. Man füllt es mit 30 ccm $n/_2$-Permanganat und setzt 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spez. Gewicht zu. Nachdem das Gas 24 Stunden durchgegangen ist, entleert man die Röhre und spült nach. Man setzt jetzt 50 ccm Eisenvitriollösung zu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitte = 2 z ccm Permanganat ist) und titriert die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Permanganatlösung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die verbrauchten Kubikzentimeter des letzteren heißen u. Das Stickoxyd hat nun verbraucht (30 + u − 2 z) ccm $n/_2$-Permanganat, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Kubikmeter des durch den Aspirator angezeigten Gasvolums V^1:

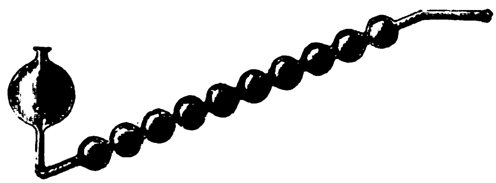


Fig. 17. Zehnkugelrohr.

$$N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2z)}{3\,V^1}.$$

Nach Carpenter und Linder (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 1492; 1902) wird Stickoxyd durch alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung langsam zu salpetriger Säure oxydiert; starker Überschuß an Alkali verlangsamt die Reaktion. In saurer Wasserstoffsuperoxydlösung geht die langsam verlaufende Oxydation bis zur Salpetersäure.

4. Stickoxydul (s. S. 298) ist in den Austrittsgasen aus dem Gay-Lussac-Turm von Inglis (Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 690, 778; 1904; 25, 149; 1906; 26, 668; 1907) und von Hempel (Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 600; 1906) bestimmt worden. Inglis verflüssigt durch Abkühlung mit flüssiger Luft die Abgase, fraktioniert diese bei möglichst tiefer Temperatur, verhindert dadurch sekundäre Reaktionen und vermeidet jede indirekte Analyse. Sein Verfahren erweist wesentlich geringere Mengen von Stickoxydul (höchstens 10% des Gesamtstickstoffverlustes) in den Abgasen als die Analysen von Hempel, welcher sich einer ähnlichen, aber indirekten Analysenmethode bedient. — Die oben erwähnten Methoden für die Bestimmung von geringen Mengen Stickoxydul in Gegenwart großer Mengen Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, nitroser Gase und Schwefeldioxyd sind zu schwierig durchzuführen und bedürfen teurer und komplizierter Apparatur, so daß man

sich ihrer in der technischen Analyse für die Ermittlung des Stickstoffverlustes durch Bildung von Stickoxydul in den arbeitenden Bleikammern nicht bedient.

5. Verluste an Schwefel. Lunge hat (Dingl. Journ. **226**, 634; 1877) eine Formel angegeben, die gestattet, aus der Menge des Sauerstoffs in den Endgasen die Menge des verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase zu berechnen, woraus sich durch Vergleich mit den in diesen enthaltenen Säuren des Schwefels der Verlust an letzterem ergibt. Diese Formel ist:

$$x = (20{,}95 - a)\,0{,}009637\,\frac{1}{1{,}00367\,t}\,\frac{h}{760},$$

worin x die Menge des gesamten verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase, a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Prozent, t die Temperatur desselben, h den Luftdruck bedeuten.

Untersuchung der Betriebssäuren.

Man sieht jeden Tag mehrmals nach, was die Stärke der aus den Säuretischen im Innern der Bleikammern heraustropfenden Säure ist, und überzeugt sich auch mindestens durch eine rohe Probe von deren Gehalt an nitroser Säure. Natürlich kann man diesen auch durch Titrieren mit Permanganat genauer ermitteln. Ebenso nimmt man auch Proben von der Bodensäure.

Zur Aufnahme der Tropfsäure werden zweckmäßig nur 20 ccm haltende Zylinder mit kleinen, nur ca. 20 Baumé-Grade umfassende Aräometer angewandt, in denen sich die Säure sehr schnell (etwa alle 10 Minuten) erneuert.

Zur schnellen, rohen Ermittlung des „Nitrose"-Zustandes der Tropfsäure gibt Lunge folgende, einem System von 4 Probierstellen angepaßte Anleitung. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagierzylindern von 13 cm Höhe wird, so oft die Probe gemacht werden soll (mindestens einmal, besser zweimal täglich) in der Weise benutzt, daß dem Augenmaße nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Zylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmäßiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt wird. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuß des Reagiergestelles geschrieben. Alsdann schichtet man auf die Flüssigkeit eines jeden Glases vorsichtig etwa 1 cm hoch eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol (welche nicht eisenoxydfrei zu sein braucht). Bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren entsteht ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch größerem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann sogar leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gebundene Stickoxyd wieder aufgetrieben wird. Durch bloßen Anblick dieser verschiedenen Farben in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer in Verbindung mit der Grädig-

keit und der Kammergasfarbe wird schon ein sehr deutliches Bild des Kammerprozesses, wie er gerade vor sich geht, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung des Schwefeldioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaktion auf salpetrige Säure zeigen. In den mittleren Kammern soll die Bodensäure eine schwache, die Tropfsäure eine stärkere Reaktion auf salpetrige Säure geben. Die Bodensäure der letzten Kammer soll eine wenigstens mäßig starke, die Tropfsäure eine ganz starke Reaktion zeigen.

Bei Gegenwart von Selen ist die Eisenvitriolprobe nicht so leicht anzuwenden, gelingt aber bei einiger Übung doch.

Zur quantitativen Bestimmung der Stickstoffsäuren in der Schwefelsäure bediente man sich früher allgemein der Kaliumbichromatmethode, die aber wohl überall mit der Permanganatmethode vertauscht worden ist, da der Übergang bei der letzteren ungleich schärfer als bei der ersteren (wo er aus Braun nach Braungrün, Gelbgrün und schließlich Blaugrün stattfindet) zu beobachten ist. Von einer Beschreibung der Bichromatmethode wird daher abgesehen. Die Permanganatmethode siehe bei der Gay-Lussac-Säure (S. 822).

Man hat versucht, durch Messung der aus den Säuretischen abtropfenden Säure auch die Menge der täglich produzierten Schwefelsäure abzuleiten. Dies ist aber, wie Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 265; 1889) gezeigt hat, völlig unzulässig. Die Tropftische wirken als Anprallflächen und messen durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer wirklich neu gebildete Säuremenge, sondern rufen die lokale Niederschlagung einer viel größeren Säuremenge hervor, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen, sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und gegenseitige Reaktion der Kammergase.

Die Ausbeute an Kammersäure ermittelt man also direkt aus dem Säurestand in der Kammer, welcher sich durch ein mit dem Innern derselben kommunizierendes Gefäß beobachten läßt. Zweckmäßig legt man sich für jede Bleikammer eine Tabelle an, aus der man nach Beobachtung des Säurestandes die gebildete Menge Schwefelsäure in Litern ablesen kann. Durch gleichzeitige aräometrische Feststellung der Stärke der Säure erfährt man die in den einzelnen Kammern erzeugte Gewichtsmenge.

Prüfung der Gloversäure. Man ermittelt deren Stärke (60 bis 62° B) und ihre Temperatur, falls sie gleich wieder auf den Gay-Lussac-Turm gepumpt werden soll; dann ihren Gehalt an nitrosen Verbindungen, wenn sie davon mehr als Spuren enthält. (Prüfung auf diese bei dem Endprodukte, d. h. der fertigen Schwefelsäure. S. 839.) Die Prüfung erfolgt dann ganz wie bei der „Nitrose" vom Gay-Lussac-Turm. Infolge des Gehaltes an Verunreinigungen (Flugstaub etc.) stimmt die Gehaltsermittlung durch Titration und spezifische Gewichtsbestimmung häufig gar nicht überein (s. später).

Prüfung der Gay-Lussac-Säure (Nitrose). Meist bestimmt man in dieser nur die salpetrige Säure, welche allerdings darin nicht in freiem Zustande, sondern als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(ONO)$, enthalten ist. Nur in schlechten Nitrosen oder bei sehr intensivem Betrieb kommt daneben noch Salpetersäure vor, was man durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Nitrometer ermittelt.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgt allgemein nach der Permanganatmethode, und zwar in der ihr von Lunge gegebenen Form, der (Ber. 10, 1075; 1877) die Ungenauigkeit aller früheren Methoden nachgewiesen hatte, bei denen leicht ein Entweichen von Stickoxyd und eine Bildung von Salpetersäure vor der Einwirkung des Permanganats stattfand. Man bedient sich dabei der $n/_2$-Permanganatlösung, deren Bereitung und Titerstellung S. 144 ff. beschrieben worden ist. Wesentlich ist, daß immer die nitrose Säure in das Permanganat einfließen muß, nie umgekehrt. Man verfährt also wie folgt: Man bringt die nitrose Schwefelsäure in eine Glashahnbürette und läßt sie unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge warmen (30—40°) Wassers verdünnte Menge $n/_2$-Permanganat einfließen, bis die Farbe eben verschwunden ist. (Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion zu langsam vor sich; bei zu hoher Temperatur oder in zu konzentrierten Lösungen scheidet sich braunes MnO_2 aus, was lästig ist, aber immer noch die Arbeit zu Ende zu führen gestattet, da es sich später wieder auflöst.) Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Permanganat, indem man immer berücksichtigt, daß jedes Kubikzentimeter desselben 0,0095025 g (log = 0,97784 — 3) N_2O_3 anzeigt. Bei Kammersäuren u. dgl. nimmt man daher höchstens 5 ccm, bei guten Nitrosen bis 50 ccm Permanganat. Die Menge des Permanganats heiße x, die der dafür verbrauchten Nitrose y. Man erfährt die Menge von N_2O_3 in Gramm pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{9,5025\,x}{y}$. Statt 9,5025 setzt man für HNO_3 : 15,75 (log = 1,19742); für Salpetersäure von 36° B (bei 15° C): 29,86 (log = 1,47503); für Salpetersäure von 40° B: 25,46 (log = 1,40580); für $NaNO_3$: 21,253 (log = 1,32741).

Folgende Tabelle (S. 823) erspart die Rechnung für alle Fälle, in denen man 50 ccm $n/_2$-Permanganat anwendet. Es finden sich darin in der Spalte y die verbrauchten Kubikzentimeter der Nitrose, in der Spalte a der Gehalt in Gramm pro Liter, in b der Gehalt in Gewichtsprozenten bei Anwendung von 60grädiger Nitrose. (Bei anderem spez. Gewicht erfährt man die Gewichtsprozente, indem man die Zahlen der Spalte a durch 10 × spez. Gewicht der Säure dividiert.)

Die Bestimmung des Gesamtgehalts an Stickstoffsäuren in der Nitrose erfolgt ganz allgemein durch das Nitrometer, dessen Gebrauch gerade für die Untersuchung der Nitrose schon S. 190 erwähnt ist. Wenn die Säure neben N_2O_3 noch merkliche Mengen von SO_2 enthält (der Geruch ist hierfür ein hinreichend feines Reagens),

Tabelle für Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitrosen bei Anwendung von 50 ccm n/$_2$-Permanganatlösung, ausgedrückt in HNO_3, $NaNO_3$, Salpetersäure von 36° und von 40° B bei 15° C. Die Gewichts-Prozente beziehen sich auf Schwefelsäure von 60° B als Einheit.

Verbr. Säure y ccm	HNO_3		$NaNO_3$		Salpetersäure 36° Baumé		Salpetersäure 40° Baumé	
	a g pro Liter	b Gew.-%	a g pro Liter	b Gew.-%	a g pro Liter	b Gew.-%	a g pro Liter	b Gew.-%
10	78,75	4,61	106,29	6,22	149,14	8,72	127,18	7,44
11	71,59	4,19	96,63	5,65	135,60	7,93	115,62	6,76
12	65,63	3,84	88,58	5,18	124,30	7,27	105,99	6,20
13	60,58	3,54	81,76	4,78	114,73	6,71	97,84	5,72
14	56,25	3,29	75,92	4,44	106,53	6,23	90,84	5,31
15	52,50	3,07	70,86	4,14	99,43	5,81	84,79	4,96
16	49,22	2,88	66,43	3,88	93,22	5,45	79,49	4,65
17	46,32	2,71	62,52	3,65	87,73	5,13	74,81	4,37
18	43,75	2,56	59,05	3,45	82,86	4,85	70,66	4,13
19	41,45	2,42	55,95	3,27	78,50	4,59	66,94	3,91
20	39,38	2,30	53,15	3,11	74,58	4,36	63,60	3,72
21	37,50	2,19	50,61	2,96	71,02	4,15	60,56	3,54
22	35,80	2,09	48,32	2,83	67,80	3,96	57,82	3,38
23	34,24	2,00	46,21	2,70	64,85	3,79	55,30	3,23
24	32,81	1,92	44,28	2,59	62,14	3,63	52,99	3,10
25	31,50	1,84	42,52	2,49	59,66	3,49	50,87	2,97
26	30,29	1,77	40,88	2,39	57,37	3,35	48,92	2,86
27	29,17	1,71	39,37	2,30	55,25	3,24	47,11	2,75
28	28,13	1,65	37,97	2,22	53,28	3,12	45,43	2,66
29	27,16	1,59	36,66	2,14	51,44	3,01	43,86	2,56
30	26,25	1,54	35,43	2,07	49,71	2,91	42,39	2,48
31	25,40	1,49	34,28	2,00	48,11	2,81	41,02	2,40
32	24,61	1,44	33,22	1,94	46,61	2,73	39,74	2,32
33	23,86	1,40	32,20	1,88	45,19	2,64	38,53	2,25
34	23,16	1,35	31,26	1,83	43,86	2,56	37,40	2,19
35	22,50	1,32	30,37	1,78	42,61	2,49	36,34	2,13
36	21,88	1,28	29,53	1,73	41,44	2,42	35,34	2,07
37	21,28	1,24	28,72	1,68	40,30	2,36	34,37	2,01
38	20,72	1,21	27,97	1,64	39,29	2,30	33,46	1,96
39	20,19	1,18	27,25	1,59	38,24	2,24	32,61	1,91
40	19,69	1,15	26,53	1,55	37,29	2,18	31,80	1,86
41	19,21	1,12	25,83	1,51	36,38	2,13	31,02	1,81
42	18,75	1,10	25,31	1,48	35,51	2,08	30,28	1,77
43	18,27	1,07	24,66	1,44	34,60	2,02	29,51	1,73
44	17,90	1,05	24,16	1,41	33,90	1,98	28,91	1,69
45	17,76	1,02	23,57	1,38	33,07	1,94	28,20	1,65
46	17,12	1,00	23,11	1,35	32,42	1,90	27,65	1,62
47	16,72	0,978	22,57	1,32	31,67	1,86	27,00	1,58
48	16,41	0,960	22,15	1,30	31,08	1,82	26,50	1,55
49	16,04	0,938	21,65	1,27	30,38	1,78	25,90	1,51
50	15,75	0,921	21,26	1,24	29,83	1,74	25,44	1,49
55	14,32	0,837	19,33	1,13	27,12	1,59	23,13	1,35
60	13,13	0,768	17,72	1,04	24,87	1,45	21,20	1,24
65	12,12	0,709	16,36	0,957	22,95	1,34	19,57	1,14
70	11,25	0,658	15,18	0,888	21,31	1,25	18,17	1,06
75	10,50	0,614	14,17	0,829	19,89	1,16	16,96	0,991
80	9,85	0,576	13,29	0,777	18,65	1,09	15,91	0,930
85	9,26	0,542	12,50	0,731	17,54	1,03	14,95	0,874
90	8,73	0,511	11,78	0,689	16,53	0,967	14,10	0,825
95	8,29	0,485	11,19	0,654	15,70	0,918	13,39	0,783
100	7,88	0,461	10,64	0,622	14,92	0,873	12,73	0,744

so setzt man ihr im Becher des Nitrometers ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu; ein größerer Überschuß davon stört den Prozeß sehr.

Das gefundene Gasvolumen muß man nach Beobachtung des Thermometers und Barometers mittels der Tabellen VIII bis X des Anhanges auf 0° und 760 mm reduzieren, wenn man nicht das Gasvolumeter (S. 199) angewendet hat, bei dem die reduzierten Gasvolume direkt abgelesen werden. Im letzteren Falle wird man noch eher als beim einfachen Nitrometer lieber zur Anwendung eines besonderen Reaktionsgefäßes greifen (S. 205) und nur die Gasmessung im Gasmeßrohre vornehmen.

Aus dem reduzierten Volumen des Stickoxyds berechnet man die Stickstoffverbindungen nach folgender Tabelle (S. 825), bei der darauf Rücksicht genommen ist, daß verschiedene Fabriken die Resultate auf verschiedene Einheiten zurückführen, und daß diese Bestimmungsart auch außerhalb der Schwefelsäurefabriken gebraucht wird. Die Spalte a bedeutet immer Milligramme, die Spalte b Gewichtsprozente für den Fall, daß man 1 ccm Säure von 60° B angewendet hat (für andere spez. Gewichte sind die Zahlen von a zugrunde zu legen, vgl. S. 822).

Verhältnis der drei Stickstoffsäuren zueinander. Um aus den Ergebnissen der Permanganattitrierung und der Bestimmung des Gesamtstickstoffs als NO im Nitrometer das gegenseitige Verhältnis von N_2O_3, N_2O_4 und HNO_3 in einem durch Schwefelsäure absorbierten Gemisch aller drei Stickstoffsäuren zu bestimmen, kann man folgende Formeln anwenden:

a = ccm NO, im Nitrometer gefunden.

b = ccm O, berechnet aus der Permanganattitrierung (1 ccm O = 1,429 mg, also 1 ccm n/2-Permanganat = 0,004 g = 2,798 ccm Sauerstoff).

x = vol. NO entspricht dem vorhandenen N_2O_3.

y = vol. NO „ „ „ N_2O_4.

z = vol. NO „ „ „ HNO_3.

Wenn $4b > a$, so setzt man:

$$x = 4b - a;\ y = 2(a - 2b) \text{ oder } = a - x.$$

Wenn $4b < a$, so setzt man:

$$y = 4b;\ z = a - 4b.$$

Das heißt: Wenn der Sauerstoff mehr als ausreicht, um alle Stickstoffsäuren als aus N_2O_4 bestehend zu denken, so berechnet man sie als solches; bei mehr Sauerstoff rechnet man den Überschuß auf HNO_3, bei weniger Sauerstoff das Defizit auf N_2O_3 um. In Wirklichkeit enthalten die gewöhnlichen Nitrosen keine Untersalpetersäure, so daß man besser den ganzen Sauerstoffbedarf (durch Permanganattitrierung ermittelt) als N_2O_3 oder Nitrosylschwefelsäure, und den Rest des Stickstoffs als HNO_3 rechnet.

ccm NO	Stickstoff N		Stickoxyd NO		Salpetrigsäure-anhydrid N_2O_3	
	a mg	b %	a mg	b %	a mg	b %
1	0,6256	0,0366	1,3402	0,0784	1,6974	0,0993
2	1,2512	0,0732	2,6804	0,1567	3,3948	0,1985
3	1,8768	0,1098	4,0206	0,2351	5,0922	0,2978
4	2,5024	0,1464	5,3608	0,3135	6,7896	0,3971
5	3,1280	0,1830	6,7010	0,3919	8,4870	0,4964
6	3,7536	0,2196	8,0412	0,4702	10,1844	0,5956
7	4,3792	0,2562	9,3814	0,5486	11,8818	0,6949
8	5,0048	0,2928	10,7216	0,6270	13,5792	0,7942
9	5,6304	0,3294	12,0618	0,7053	15,2766	0,8934

ccm NO	Salpetersäure HNO_3		Salpetersäure 36° B		Salpetersäure 40° B	
	a mg	b %	a mg	b %	a mg	b %
1	2,8143	0,1646	5,3333	0,3119	4,5474	0,2659
2	5,6286	0,3292	10,6666	0,6238	9,0948	0,5318
3	8,4429	0,4937	15,9999	0,9356	13,6422	0,7977
4	11,2572	0,6583	21,3332	1,2475	18,1896	1,0636
5	14,0715	0,8229	26,6665	1,5594	22,7370	1,3296
6	16,8858	0,9875	31,9998	1,8713	27,2844	1,5955
7	19,7001	1,1521	37,3331	2,1832	31,8318	1,8614
8	22,5144	1,3166	42,6654	2,4950	36,3792	2,1273
9	25,3287	1,4812	47,9997	2,8069	40,9266	2,3932

100 Teile	100 % HNO_3	98 % HNO_3	48° B HNO_3	40° B HNO_3	36° B HNO_3	100 % $NaNO_3$	98 % $NaNO_3$	96 % $NaNO_3$
100 % HNO_3 entsprech.	100	102,0	107,4	161,6	189,5	134,9	137,6	140,5
98 „ HNO_3	98	100	105,2	158,3	185,6	132,1	134,9	137,6
93 „ HNO_3 (48° B)	93	94,9	100,1	150,2	176,1	124,5	127,0	129,6
61,9 „ HNO_3 (40° B)	61,9	63,2	66,5	100	117,2	83,5	85,2	87,0
52,8 „ HNO_3 (36° B)	52,8	53,9	56,8	85,3	100	71,2	72,6	74,2
100 „ $NaNO_3$	74,1	75,6	79,7	119,7	140,5	100	102,0	104,1
98 „ $NaNO_3$	72,6	74,1	78,1	117,4	137,5	98	100	102,0
96 „ $NaNO_3$	71,2	72,6	76,5	115,0	134,7	96	98	100

Nitrite (Natriumnitrit).

In den meisten Fällen kommt es nur auf die Bestimmung des Nitritgehaltes, nicht aber auf die des Gesamtstickstoffes an. Vorhandenes Natriumnitrat ist für bestimmte Verwendungszwecke (z. B. in der Farbenfabrikation) als Ballaststoff anzunehmen. Seine Ermittlung für Zwecke der Wertbestimmung braucht nur in besonderen Fällen zu erfolgen.

1. Permanganattitration nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 629; 1891; Chem. Ztg. 26, 501; 1904; s. a. Kinnicutt (Proc. Amer. Acad. 1883, 275). Man löst z. B. 15 g Natriumnitrit zu 1 l und läßt von dieser Lösung aus einer Bürette in eine auf 250 ccm verdünnte Lösung von 30 ccm $n/_2$-$KMnO_4$, welche mit 20 ccm 20%iger Schwefelsäure angesäuert und auf 40° erwärmt ist, unter stetem Umschütteln bis zur Entfärbung einlaufen. Bei Berücksichtigung dieser Konzentrations- und Temperaturverhältnisse wird eine Ausscheidung von Mangandioxyd vermieden. Die Methode ist auf 0,1% genau. 1 ccm $n/_2$-Permanganat entspricht 0,01725 g (log = 0,23685 − 2) $NaNO_2$.

Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1286; 1905; Ber. 38, 3911; 1905) empfiehlt zur Titrierung von Nitrosen und Nitriten das Verfahren von Volhard (S. 154), wobei man Permanganat im Überschuß (ca. 20%) zufügt, bei Nitriten schwach ansäuert, nach 2 Minuten Jodkaliumlösung zufügt und nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Methode gibt sehr gute Resultate, besonders bei Anwesenheit von Fluorionen, bei der die Lungesche Methode unbrauchbare Werte gibt (s. a. Bellucci, Chem. Zentralbl. 1919, IV, 990). Rupp (Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 687; 1906) empfiehlt mit sodaalkalischer Permanganatlösung im Überschuß unter Erwärmen zu oxydieren, nach dem Erkalten mit Wasser zu verdünnen, mit Schwefelsäure anzusäuern und den Überschuß des Permanganats nach Volhard zu ermitteln. Die Ausführung darf mit höchstens 1%iger Nitritlösung geschehen.

In den nunmehr erhaltenen Nitratlösungen kann der Gesamtstickstoff nach einer der S. 774 ff. beschriebenen Methoden ermittelt und durch Abzug des Nitritstickstoffs der Nitratstickstoff festgestellt werden (s. a. S. 787.)

2. Methode der Vereinigten deutschen Nitrit-Fabrikanten (s. Heermann, Färbereichemische Untersuchungen, Berlin 1918, 117). 100 g Nitrit werden zu 1 l gelöst; von dieser Lösung werden wiederum 100 ccm zu 1 l verdünnt (= 10 g Salz in 1 l oder 1 ccm Lösung = 0,01 g Salz). Die zur Verwendung kommende Lösung von Kaliumpermanganat ist mit tetraoxalsaurem Kalium so eingestellt, daß 100 ccm derselben genau 1 g $NaNO_2$ entsprechen [1]), also die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter direkt die Prozente $NaNO_2$ angibt. Beim Titrieren der Nitritlösung wird durch einen vorläufigen Versuch der ungefähre Gehalt festgestellt. Zur endgültigen Analyse werden 100 ccm der Nitritlösung (= 1 g Salz) mit Wasser zu 1 l verdünnt, die vorher festgesetzte Menge der Kaliumpermanganatlösung hinzugegeben, mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert und nach jedesmaliger Entfärbung tropfenweise noch so viel Permanganatlösung hinzulaufen gelassen, bis eine schwache, mindestens drei Minuten bleibende Rötung entsteht. Je 1 ccm Permanganatlösung = 1% $NaNO_2$.

---

[1]) Eine solche Lösung würde 9,1598 g chemisch reines $KMnO_4$ im Liter enthalten.

3. Sulfanilsäuremethode (Schultz, Vaubel, Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 1902, 37, 149, 339). 14,4375 g sulfanilsaures Natron werden in 250 ccm gelöst. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01727 g Nitrit. 50 ccm der Sulfanilatlösung werden auf 250 ccm verdünnt und mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Man läßt so lange Nitritlösung (ca. 23 g in 1 l Wasser) zulaufen, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Der Moment ist maßgebend, wo beim Auftropfen die Reaktion sofort eintritt und einige Minuten anhält.

Bei dieser Arbeitsart, unter Verwendung eines ganz reinen, schließlich über Schwefelsäure getrockneten Salzes und von stets frischer Stärkelösung (Lunge, Chem. Ztg. 18, 501; 1904), erhält man Resultate, die mit denjenigen der Permanganatmethode genügend übereinstimmen. (Vgl. auch Wegner, Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 159; 1903.)

(Zur Darstellung eines brauchbaren Salzes wird mehrmals umkrystallisiertes, zwischen Filtrierpapier gut getrocknetes, sulfanilsaures Natrium zwei Tage im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen. (Lunge, Chem. Ztg. 18, 501; 1904.)

Über die Verwendung von Paranitranilin vgl. Bell (Chem. Zentralbl. 1920, II, 94).

4. Andere Methoden (s. a. S. 788, 790).

Rupp und Lehmann (Chem. Zentralbl. 1911, I, 1716) bestimmen Nitrite durch Oxydation mit Bromid-Bromatlösung.

Grützner (Arch. Pharm. 35, 241) bestimmt Nitrite durch Reduktion von Chlorsäure zu Chlorid, das dann nach Volhards Methode (S. 169) titriert wird: $3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$.

Riegler (Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 665; 1897) will die salpetrige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd gasvolumetrisch bestimmen:

$$HNO_2 + H_2O_2 = H_2O + HNO_3.$$

Vanino und Schirmer (Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 21; 1912) bestimmen salpetrige Säure mit überschüssigem Formaldehyd nach $4\,HNO_2 + 3\,HCOH = 3\,CO_2 + 5\,H_2O + 2\,N_2$ durch gasvolumetrische Messung des entstehenden Stickstoffs.

Busvold (Chem. Ztg. 38, 28; 1914) bestimmt Nitrite gravimetrisch durch deren Oxydation mit Silberbromat und Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure und Wägung des entstandenen Bromsilbers. Bei chloridhaltigen Nitriten ist die Methode ungeeignet.

Fischer und Steinbach (Zeitschr. f. anorg. Chem. 78, 134, 1913) beschreiben eine Methode zur Trennung von Nitriten von Nitraten, die auf die Flüchtigkeit des salpetrigsauren Methylesters beruht.

Endprodukt: Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kommt in den Handel als Kammersäure von 50—53° B, als 60grädige Säure (vom Gloverturm oder von Bleipfannen), als gewöhnliche 66grädige Säure (93—95%), als extra konzentrierte Säure (96—98%), als technisches Monohydrat ($99^1/_2$%) und als rauchende Schwefelsäure, die später besonders behandelt wird.

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isle und Naef sowie Dohmke.

Spez. Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60gräd. Säure	% 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,77	0,95	1,21	1,52	0,008	0,009	0,013	0,015
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640

Spez. Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,59	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,582	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,483	47,0	97	47,45	58,13	74,49	92,96	0,704	0,862	1,105	1,380
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400

Spez. Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,491	47,5	98	48,05	58,87	75,44	94,14	0,716	0,878	1,125	1,404
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,498	48,0	100	48,60	59,55	76,31	95,23	0,728	0,892	1,143	1,427
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,507	48,5	102	49,25	60,34	77,32	96,50	0,742	0,909	1,165	1,454
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,523	49,5	105	50,41	61,76	79,14	98,77	0,768	0,941	1,205	1,504
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,538	50,5	108	51,67	63,30	81,11	101,26	0,795	0,974	1,247	1,558
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,547	51,0	109	52,23	63,99	82,00	102,38	0,808	0,990	1,269	1,584
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,22	65,20	83,50	104,30	0,830	1,017	1,303	1,627
1,563	52,0	113	53,46	65,49	83,92	104,73	0,836	1,024	1,312	1,638
1,565	52,1	113	53,59	65,65	84,08	105,03	0,839	1,027	1,316	1,644
1,570	52,4	114	53,95	66,09	84,64	105,73	0,847	1,038	1,329	1,660
1,572	52,5	114	54,07	66,24	84,88	105,93	0,850	1,041	1,334	1,666
1,575	52,7	115	54,32	66,53	85,21	106,42	0,856	1,048	1,343	1,677
1,580	53,0	116	54,65	66,95	85,78	107,10	0,864	1,058	1,356	1,692
1,585	53,3	117	55,03	67,40	86,34	107,85	0,872	1,068	1,369	1,709
1,588	53,5	118	55,25	67,69	86,74	108,25	0,877	1,075	1,378	1,720
1,590	53,6	118	55,37	67,83	86,88	108,52	0,880	1,078	1,382	1,726
1,595	53,9	119	55,73	68,26	87,44	109,21	0,889	1,089	1,395	1,742
1,598	54,0	120	55,84	68,41	87,66	109,40	0,893	1,094	1,402	1,748
1,600	54,1	120	56,09	68,70	88,00	109,92	0,897	1,099	1,409	1,759
1,605	54,4	121	56,44	69,13	88,55	110,61	0,906	1,110	1,422	1,775
1,607	54,5	121	56,56	69,23	88,71	110,76	0,909	1,114	1,426	1,781
1,610	54,7	122	56,79	69,56	89,10	111,30	0,914	1,120	1,435	1,792
1,615	55,0	123	57,15	70,00	89,66	112,00	0,923	1,131	1,449	1,810
1,620	55,2	124	57,49	70,42	90,20	112,68	0,931	1,141	1,462	1,825
1,625	55,5	125	57,84	70,85	90,74	113,35	0,940	1,151	1,473	1,842
1,630	55,8	126	58,18	71,27	91,29	114,02	0,948	1,162	1,489	1,859
1,635	56,0	127	58,53	71,70	91,83	114,71	0,957	1,172	1,502	1,875
1,640	56,3	128	58,88	72,12	92,38	115,40	0,966	1,182	1,516	1,892
1,643	56,5	129	59,10	72,40	92,77	115,78	0,972	1,187	1,525	1,903
1,645	56,6	129	59,22	72,55	92,92	116,06	0,975	1,193	1,529	1,909
1,650	56,9	130	59,57	72,96	93,45	116,72	0,983	1,204	1,543	1,926
1,653	57,0	131	59,75	73,20	93,80	117,06	0,988	1,209	1,550	1,932
1,655	57,1	131	59,92	73,40	94,02	117,44	0,992	1,215	1,557	1,944
1,660	57,4	132	60,26	73,81	94,54	118,11	1,000	1,225	1,570	1,960
1,662	57,5	132	60,38	73,97	94,78	118,29	1,003	1,227	1,575	1,966
1,665	57,7	133	60,61	74,24	95,08	118,77	1,009	1,230	1,584	1,977
1,670	57,9	134	60,95	74,66	95,62	119,36	1,017	1,246	1,598	1,995
1,672	58,0	134	61,06	74,80	95,85	119,62	1,020	1,250	1,602	2,001

Spez. Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,675	58,2	135	61,29	75,08	96,16	120,11	1,027	1,259	1,611	2,012
1,680	58,4	136	61,63	75,50	96,69	120,50	1,035	1,268	1,625	2,029
1,682	58,5	136	61,73	75,62	96,90	120,93	1,038	1,271	1,629	2,035
1,685	58,7	137	61,93	75,94	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,38	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,692	59,0	138	62,41	76,46	97,98	122,27	1,056	1,293	1,657	2,070
1,695	59,2	139	62,64	76,76	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,723	60,5	145	64,61	79,05	101,42	126,58	1,113	1,363	1,746	2,182
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,733	61,0	147	65,32	80,02	102,54	127,97	1,131	1,387	1,776	2,219
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,743	61,5	149	66,04	80,90	103,66	129,38	1,149	1,408	1,806	2,256
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,753	62,0	151	66,82	81,86	104,89	130,91	1,172	1,435	1,840	2,297
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,76	83,01	106,31	132,80	1,196	1,465	1,877	2,344
1,770	62,8	154	68,17	83,51	106,91	133,61	1,207	1,478	1,894	2,365
1,775	63,0	155	68,60	84,02	107,62	134,43	1,218	1,491	1,911	2,386
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,96	86,92	111,32	139,06	1,277	1,565	2,003	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,807	64,5	161	71,79	87,95	112,70	140,65	1,298	1,589	2,037	2,544
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,96	89,16	114,21	142,65	1,322	1,618	2,074	2,589
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	...	...	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	...	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	...	...	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	...	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	...	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	...	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	...	...	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	...	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	...	...	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	...	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	...	75,46	92,43	118,41	147,88	1,382	1,692	2,169	2,708
1,832	...	...	75,69	92,70	118,73	148,32	1,386	1,698	2,176	2,717
1,833	65,6	...	75,89	92,97	119,07	148,73	1,391	1,704	2,184	2,727
1,834	...	...	76,12	93,25	119,43	149,18	1,396	1,710	2,191	2,736

Spez. Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,835	65,7	167	76,38	93,56	119,84	149,70	1,402	1,717	2,200	2,747
1,836	...	...	76,57	93,90	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	...	...	76,90	94,25	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	...	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	...	...	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	...	...	78,33	95,95	122,96	153,52	1,451	1,765	2,262	2,825
1,8410	...	...	78,69	96,38	123,45	154,20	1,458	1,774	2,272	2,838
1,8415	...	...	79,47	97,35	124,35	155,74	1,463	1,792	2,296	2,867
1,8410	...	...	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	...	...	80,43	98,52	126,18	157,62	1,481	1,814	2,325	2,903
1,8400	...	...	80,59	98,72	126,44	157,94	1,483	1,816	2,327	2,906
1,8395	...	...	80,63	98,77	126,50	158,00	1,484	1,817	2,328	2,907
1,8390	...	...	80,93	99,12	126,99	158,60	1,488	1,823	2,336	2,917
1,8385	...	...	81,08	99,31	127,35	158,90	1,490	1,826	2,339	2,921
1,847	...	...	81,63	100,00	128,14	159,92	1,508	1,847	2,367	2,954

Die wirkliche Schwefelsäure, meist als Monohydrat bezeichnet, H_2SO_4, hat bei 0° das spez. Gewicht 1,853, bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, nach verschiedenen Beobachtern 1,8372—1,8384. Die Normal-Eichungs-Kommission (s. u.) berechnet die Dichte des wirklichen Monohydrats bei $\frac{15^0}{4^0}$ durch Extrapolation auf 1,8357; jedoch muß man bei dieser auffällig niedrigen Zahl bedenken, daß bei den merkwürdigen Unregelmäßigkeiten der Dichte dieser höchst konzentrierten Säuren jede Extrapolation viel Mißliches hat. Sowohl der Zusatz von SO_3 als auch der von wenig Wasser erhöhen das spez. Gewicht, dessen Maximum (1,8415) zwischen 97 und 98% liegt. Das Monohydrat beginnt bei 290° zu sieden; anfangs entweicht etwas SO_3, und der Siedepunkt steigt bis 338°, wo etwa wieder 98% H_2SO_4 und 2% H_2O vorhanden sind.

In den meisten Fällen wird der Gehalt einer Schwefelsäure durch ihr spezifisches Gewicht ermittelt. Hierbei kommen leider außerhalb Englands fast überall Baumé-Aräometer zur Verwendung, über deren prinzipielle Unsicherheit man S. 218 ff. vergleichen möge. Abgesehen hiervon, sind die früheren Gehaltstabellen für Schwefelsäure, namentlich für die höheren Grade ganz unzuverlässig. Lunge arbeitete deshalb mit Isler auf Grund eigener Beobachtungen (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 131; 1890) eine neue Gehaltstabelle aus, wobei die früher von Lunge und Naef (Chem. Ind. 6, 37; 1883) angestellten Beobachtungen von Säuren mit mehr als 90% benutzt wurden. Vollständige Klarheit ist über diesen Gegenstand durch eine außerordentlich eingehende, geradezu erschöpfende Arbeit gebracht worden, welche von den Herren Domke, Bein u. a. ausgeführt und als 5. Heft der

wissenschaftlichen Abhandlungen der Normal-Eichungs-Kommission 1904, sowie im Auszuge in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. 43, 125; 1905 erschienen ist. Diese Arbeit, welche in erster Linie behufs Feststellung der Normalien für Prozentaräometer unternommen worden war, ist mit solcher Sorgfalt ausgeführt worden, daß sie als maßgebend angesehen werden muß; sie enthält außerdem eine ausführliche Besprechung und Kritik aller bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete.

Bequemer für den praktischen Gebrauch in den Fabriken und Laboratorien ist die Anordnung der von Lunge aus seinen mit Isler und Naef gemachten Versuchen berechneten Tabelle (S. 828 ff). Wir geben deshalb diese Tabelle wieder, aber mit Umrechnung aller der Werte, welche von denen der Normal-Eichungs-Kommission (N.-E.-K.) um mehr als 0,1% abweichen, auf die von der Kommission gefundenen Werte. Größere Abweichungen finden sich fast gar nicht unter dem spez. Gew. 1,560, wohl aber von dort bis 1,680, wo aus jetzt nicht mehr nachweisbaren Ursachen die Abweichungen bis ca. $^1/_4$% ansteigen. Einige noch etwas stärkere Abweichungen finden sich bei einigen höheren Konzentrationen, namentlich von 96% ab, wo aber die Gehaltsbestimmung durch das spez. Gewicht bekanntlich ganz versagt und deshalb für die Praxis gar nicht in Frage kommt. Möglicherweise kommt die stärkste vorkommende Abweichung (0,54%) bei 99$^1/_2$% daher, daß bei diesen höchsten Konzentrationen Säuren von verschiedener Darstellung bei gleicher chemischer Zusammensetzung doch verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen können, was Lunge schon 1883 als denkbar hingestellt hatte, und was Koechlin und Gerber (zitiert von der N.-E.-K. S. 167) direkt erwiesen haben. Eine größere Sicherheit als auf 0,1% wird bei den Bestimmungen in der Praxis sicher nie erreicht werden, und dieser Grad von Genauigkeit ist für alle gewöhnlichen Zwecke um so mehr ausreichend, als in beiden Fällen (bei Lunges Bestimmungen, wie auch bei denen der Kommission) von chemischreinen Säuren ausgegangen ist, was ja doch in der Praxis nie genau zutrifft. Übrigens benutzt die Normal-Eichungs-Kommission stets die Wasserstoffskala für die Temperaturbestimmungen, die bei 15° um 0,1° weniger als die Quecksilberskala zeigt.

Eine Tabelle der Schwefelsäureprozente für das amerikanische Aräometer gibt Elliott im Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 45; 1898.

Die von Richmond (Journ. Soc. Chem. Ind. 9, 479; 1890) und Marshall (ebenda 10, 6; 1899) aus Pickerings Beobachtungen (Journ. Chem. Soc. 57, 63 und 331; 1890) berechneten Tafeln, die sie für die genauesten ansehen, können das schon von vornherein nicht sein, da Pickering selbst für seine Beobachtungen keinen absoluten, nur einen relativen Wert beanspruchte, und müßten mit dem Faktor 0,9974 umgerechnet werden, wie die Abhandlung der Normal-Eichungs-Kommission S. 221 hervorhebt.

Temperatur-Korrektion.

Da man natürlich in der Praxis nur ausnahmsweise gerade bei 15° beobachten kann, so muß man wissen, in welcher Weise man Be-

obachtungen bei niedrigeren oder höheren Temperaturen auf 15° reduzieren kann. Es wird genügen, aus den Abhandlungen der Normal-Eichungs-Kommission (S. 188) einen Auszug zu geben, aus dem man die erforderliche Temperaturkorrektion leicht im Kopfe interpolieren kann (s. a. Tab. S. 835).

Tabelle über den Einfluß der Temperatur auf die Dichte der Schwefelsäure.

a Dichte bei $\frac{15^0}{4^0}$; α Änderung durch die Temperatur bei der Temperatur t.

a	α 0°	α 10°	α 20°	α 30°	α 40°	α 50°	α 60°
1,840	+ 0,015	+ 0,005	− 0,005	− 0,015	− 0,025	− 0,034	− 0,044
1,820	16	5	5	16	26	37	47
1,800	17	5	5	16	27	37	47
1,780	17	5	5	16	27	37	47
1,760	16	5	5	16	26	36	47
1,740	16	5	5	15	25	35	45
1,720	15	5	5	15	25	35	44
1,700	15	5	5	14	24	33	43
1,680	15	5	5	14	24	33	42
1,660	14	5	5	14	23	32	41
1,640	14	5	4	14	23	32	40
1,620	14	4	4	14	22	31	40
1,600	14	4	4	13	22	31	39
1,580	14	4	4	13	22	30	39
1,560	13	4	4	13	21	30	38
1,540	13	4	4	13	21	30	38
1,520	13	4	4	13	21	29	37
1,500	13	4	4	12	21	29	37
1,480	13	4	4	12	20	28	36
1,460	12	4	4	12	20	28	36
1,440	12	4	4	12	20	28	35
1,420	12	4	4	12	19	27	35
1,400	12	4	4	12	19	27	34
1,380	12	4	4	11	19	27	34
1,360	11	4	4	11	19	26	34
1,340	11	4	4	11	19	26	33
1,320	11	3	4	11	18	26	33
1,300	11	3	3	11	18	26	33
1,280	11	3	3	11	18	25	33
1,260	11	3	3	11	18	25	32
1,240	11	3	3	10	18	24	32
1,220	10	3	3	10	17	24	31
1,200	10	3	3	10	17	23	30
1,180	10	3	3	10	16	23	29
1,160	9	3	3	9	15	22	28
1,140	8	3	3	8	14	20	27
1,120	8	2	2	8	14	19	25
1,100	7	2	2	7	13	18	24
1,080	6	2	2	7	12	17	23
1,060	5	2	2	6	10	16	21
1,040	3	1	1	5	9	14	20
1,020	2	1	1	4	8	13	18
1,010	2	1	1	4	7	12	17

Natürlich muß man bei Temperaturen unter 15⁰ die Werte der Spalte *a* von den beobachteten abziehen, bei Temperaturen über 15⁰ muß man sie zuzählen, um den Wert bei 15⁰ zu ermitteln. Auf eine von P. Fuchs (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 950; 1898) berechnete Tabelle kann hier nur hingewiesen werden.

Die folgende, in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ermittelte Tabelle wird manchem Praktiker willkommen sein:

Reduktion der Grädigkeit von Schwefelsäure zwischen 65 und 66⁰ Baumé auf 15⁰ C.

Man sucht die gefundenen Zehntelgrade in der ersten Vertikalspalte und die beobachtete Temperatur in der ersten Horizontalzeile. Diejenige Zahl, welche senkrecht unter der beobachteten Temperatur und auf einer Linie mit der beobachteten Grädigkeit steht, zeigt die Grädigkeit bei 15⁰ an.

⁰ B	10⁰ C	11⁰ C	12⁰ C	13⁰ C	14⁰ C	15⁰ C	16⁰ C	17⁰ C	18⁰ C	19⁰ C
65,00	64,80	64,84	64,88	64,92	64,96	65,00	65,04	65,08	65,12	65,16
65,10	64,90	64,94	64,98	65,02	65,06	65,10	65,14	65,18	65,22	65,26
65,20	65,00	65,04	65,08	65,12	65,16	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36
65,30	65,10	65,14	65,18	65,22	65,26	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46
65,40	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56
65,50	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66
65,60	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76
65,70	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86
65,80	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96
65,90	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90	65,94	65,98	66,02	66,06
66,00	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00	66,04	66,08	66,12	66,16

⁰ B	20⁰ C	21⁰ C	22⁰ C	23⁰ C	24⁰ C	25⁰ C	26⁰ C	27⁰ C	28⁰ C	29⁰ C	30⁰ C
65,00	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60
65,10	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70
65,20	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80
65,30	65,50	65,54	65,58	65,62	65 66	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90
65,40	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00
65,50	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90	65,94	65,98	66,02	66,06	66,10
65,60	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00	66,04	66,08	66,12	66,16	66,20
65,70	65,90	65,94	65,98	66,02	66,06	66,10	66,14	66,18	66,22	66,26	66,30
65,80	66,00	66,04	66,08	66,12	66,16	66,20	66.24	66,28	66,32	66,36	66,40
65,90	66,10	66,14	66,18	66,22	66,26	66,30	66,34	66,38	66,42	66,46	66,50
66,00	66,20	66,24	66,28	66,32	66,36	66,40	66,44	66,48	66,52	66,56	66,60

Die Werte aller obigen Tabellen gelten, was sehr zu beachten ist, für chemisch reine Säure. Bei Schwefelsäuren des Handels sind die spez. Gewichte der höchsten Konzentrationen erheblich höher, aber bei Säure aus verschiedenen Fabriken zu ungleichmäßig, um die Aufstellung von Tabellen zu gestatten. Von Einfluß auf das spez. Gewicht ist der Gehalt der Nitrose an salpetriger Säure und der Gehalt der

Kammersäure und der konzentrierten Säuren an schwefliger Säure, schwefelsaurem Blei, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, Arsen und Eisen. Diese kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr spez. Gewicht stark beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen etc. stark verunreinigt ist. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Gloverturms oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Ton, das Natrium von Lösungen von Salpeter oder Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen; selbst Zink wurde darin in ganz deutlicher Menge gefunden, nachdem ein Bleilöter seinen Wasserstoffapparat direkt in die Kammer entleert hatte. Die Salpetersäure, welche in der aus Abfallnitriersäuren zurückgewonnenen Schwefelsäure in merklicher Menge vorkommen kann, wirkt ebenfalls erhöhend auf das spez. Gewicht.

Über den Einfluß der Verunreinigungen auf das spez. Gewicht der Schwefelsäuren vgl. Lunges Handbuch der Sodaindustrie, 4. Aufl. I, 335; außerdem eine Arbeit von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 1503; 1902) und insbesondere die Untersuchungen von 61 Handelssäuren durch die Normal-Eichungs-Kommission (Abhandlungen V, S. 243 ff.). Bei letzteren zeigte sich, wie begreiflich, am unreinsten die Gloversäuren (Differenzen zwischen dem nach der Tabelle und dem aus der Analyse gefundenen Prozentgehalt von 0,50—1,87 %. „Technisch-reine“ Kammersäuren zeigten Differenzen von 0,01—0,26 %, Säuren von 60° B solche von 0,03 (ausnahmsweise) bis 1,55 %, Säuren von 66° B, durch den Kammerprozeß gewonnen, von 0,24—0,76, einmal nur 0,02 %, arsenfrei gemacht 0,09—0,65 %. Bei nach dem Kontaktverfahren gemachten Säuren betrugen die Differenzen nur 0,02 bis 0,23 %, bei aus Schwefelwasserstoff hergestellten sogar nur 0,02 bis 0,18 %.

Da ohnehin die Differenzen der spez. Gewichte bei hochprozentigen Säuren sehr geringe sind und gerade bei den hochprozentigen Säuren des Handels die stets vorhandenen Verunreinigungen das spez. Gewicht in ganz merklichem Grade (in erhöhendem Sinne) verändern, so sollten bei Säuren von über 90 % H_2SO_4 die Tabellen nur für den inneren Gebrauch in der Fabrik angewendet werden, der Verkauf der Säure dagegen nur auf Grund einer vorgenommenen Analyse stattfinden (s. hierzu Hausmann, Chem. Zentralbl. 1911, II, 1484).

Qualitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen.

In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate von Natrium (seltener Kalium), Ammonium, Calcium, Aluminium, Eisen und Blei, ausnahmsweise auch von Zink und Kupfer; Arsen, Selen, Thallium, Titan; ferner Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Salzsäure, schweflige Säure, Flußsäure.

Schmelzpunkte von Schwefelsäure nach Knietsch (Ber. 34, 4100; 1901), ergänzt durch Hinzufügung der entsprechenden Gehalte an H_2SO_4. Als Schmelzpunkt ist die Temperatur angenommen, bei der die abgekühlte Säure, in der die Krystallbildung begonnen hat, verharrt, wenn man sie aus der Kältemischung herausnimmt, bis die Erstarrung beendigt ist.

Schwefelsäure

Ges. SO_3 %	H_2SO_4 %	Schmelzpunkt	Ges. SO_3 %	H_2SO_4 %	SO_3 frei	Schmelzpunkt
1	1,22	− 0,6°	69	84,52	—	+ 7,0°
2	2,45	− 1,0°	70	85,75	—	+ 4,0°
3	3,67	− 1,7°	71	86,97	—	− 1,0°
4	4,90	− 2,0°	72	88,20	—	− 7,2°
5	6,12	− 2,7°	73	89,42	—	− 16,2°
6	7,35	− 3,6°	74	90,65	—	− 25,0°
7	8,57	− 4,4°	75	91,87	—	− 34,0°
8	9,80	− 5,3°	76 } sog.	93,10	—	− 32,0°
9	11,02	− 6,0°	77 } 66°	94,83	—	− 28,2°
10	12,25	− 6,7°	78 } Bé	95,05	—	− 16,5°
11	13,47	− 7,2°	79	96,77	—	− 5,2°
12	14,70	− 7,9°	80	98,00	—	+ 3,0°
13	15,92	− 8,2°	81	99,25	—	+ 7,0°
14	17,15	− 9,0°	81,63	100,00	—	+ 10,0°
15	18,37	− 9,3°	82	—	2,0	+ 8,2°
16	19,60	− 9,8°	83	—	7,5	− 0,8°
17	20,82	− 11,4°	84	—	12,9	− 9,2°
18	22,05	− 13,2°	85	—	18,3	− 11,0°
19	23,27	− 15,2°	86	—	23,8	− 2,2°
20	24,50	− 17,1°	87	—	29,2	+ 13,5°
21	25,72	− 22,5°	88	—	34,7	+ 26,0°
22	26,95	− 31,0°	89	—	40,1	+ 34,2°
23	28,17	− 40,1°	90	—	45,6	+ 34,2°
—	—	} unter	91	—	51,0	+ 25,8°
—	—	} − 40,0°	92	—	56,4	+ 14,2°
61	74,72	− 40,0°	93	—	61,9	+ 0,8°
62	75,95	− 20,0°	94	—	67,3	+ 4,5°
63	77,17	− 11,5°	95	—	72,8	+ 14,8°
64	78,40	− 4,8°	96	—	78,3	+ 20,3°
65	79,62	− 4,2°	97	—	83,7	+ 29,2°
66	80,85	+ 1,2°	98	—	89,1	+ 33,8°
67	82,07	+ 8,0°	99	—	94,6	+ 36,0°
68	83,39	+ 8,0°	100	—	100,0	+ 40,0°

Weitere Angaben s. a. Giran, Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1116.

Das Acidum sulfuricum purissimum wird nach Krauch (Die Prüfung der chemischen Reagenzien S. 40) geprüft auf Rückstand, Salpetersäure, Selen, reduzierende Substanzen, Blei, sonstige Metalle, Arsen, Ammonsalz und Halogene.

Siedepunkte von Schwefelsäuren. (Lunge, Ber. 11, 370; 1878.)

% H_2SO_4	Spez. Gewicht	Baumé	Siedepunkt	% H_2SO_4	Spez. Gewicht	Baumé	Siedepunkt	% H_2SO_4	Spez. Gewicht	Baumé	Siedepunkt
5	1,031	4,2	101°	56	1,459	45,4	133°	82	1,758	62,2	218,5°
10	1,069	9,2	102	60	1,503	48,3	141,5	84	1,773	63,0	227
15	1,107	13,9	103,5	62,5	1,530	50,0	147	86	1,791	63,8	238,5
20	1,147	18,5	105	65	1,557	51,6	153,5	88	1,807	64,4	251,5
25	1,184	22,4	106,5	67,5	1,585	53,3	161	90	1,818	65,0	262.5
30	1,224	26,4	108	70	1,615	55,0	170	91	1,824	65,3	268
35	1,265	30,2	110	72	1,639	56,3	174,5	92	1,830	65,45	274,5
40	1,307	33,9	114	74	1,661	57,4	180,5	93	1,834	65,65	281.5
45	1,352	37,6	118,5	76	1,688	58,8	189	94	1,837	65,8	288,5
50	1,399	41,1	124	78	1,710	60,0	199	95	1,840	65,9	295
53	1,428	43,3	128,5	80	1,733	61,0	207				

Kontraktion C (in ccm) beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser zu 1 kg einer p% haltenden Lösung bei 15°.
(Abh. Norm.-Eich.-Komm. 5, 5; 1904.)

p%	C	p%	C	p%	C	p%	C	p%	C
1	2,4	21	40,9	41	70,5	61	93,6	81	100,9
2	4,6	22	42,7	42	71,7	62	94,6	82	99,8
3	6,6	23	44,4	43	72,9	63	95,5	83	98,3
4	8,6	24	46.2	44	74,0	64	96,4	84	96,4
5	10,5	25	47,9	45	75,2	65	97,3	85	94,0
6	12,5	26	49,5	46	76,4	66	98,1	86	91,1
7	14,4	27	51,2	47	77,6	67	98,8	87	87,6
8	16,4	28	52,8	48	78,8	68	99,6	88	83,7
9	18,4	29	54,3	49	80,0	69	100,2	89	79.2
10	20,3	30	55,9	50	81,2	70	100,8	90	74,3
11	22,2	31	57,4	51	82,3	71	101,4	91	69,0
12	24,2	32	58,8	52	83,5	72	101,9	92	63,3
13	26,1	33	60,2	53	84,7	73	102,3	93	57,1
14	28,0	34	61,6	54	85,9	74	102,6	94	50,0
15	29,9	35	63,0	55	87,0	75	102,8	95	43,6
16	31,8	36	64,3	56	88,2	76	102,9	96	36,2
17	33,6	37	65,6	57	89,3	77	102,9	97	28,3
18	35,5	38	66,8	58	90,4	78	102,7	98	19,8
19	37,3	39	68,1	59	91,5	79	102,3	99	10,4
20	39,1	40	69,3	60	92,6	80	101,7	100	0.0

Allgemeine Prüfung auf gasförmige Verunreinigungen nach Warington. Man schüttelt 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf a) schweflige Säure mit Jodstärkepapier, b) auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein großer Überschuß von schwefliger Säure könnte das durch die unter b) genannten Gase gebläute Papier wieder

entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie die schweflige Säure wirken können.

Schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird dadurch entfärbt; oder man führt die schweflige Säure durch Zink oder Aluminium in Schwefelwasserstolf über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium. (Sehr empfindliche Prüfung.)

Salzsäure. 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es soll bei Acid. sulfuric. puriss. keine Veränderung entstehen. Der Chloriongehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels stammt vom Salzgehalt des Natronsalpeters.

Die qualitative Prüfung auf Spuren von Stickstoffsäuren geschieht am besten mit Diphenylamin. Man löst es in etwa der 100-fachen Menge reiner Schwefelsäure, die man mangels einer ganz reinen Säure vorher durch Kochen mit ganz wenig Ammonsulfat von Stickstoffsäuren befreien kann und mit etwa $^1/_{10}$ Volumen Wasser versetzt (s. hierzu auch Tönius, Chem. Zentralbl. **1916**, II, 347 und Schwicker, ebenda S. 771, der die Säure durch 10—15 Minuten langes Sieden unter Zusatz von 4—5 g NaCl auf 1 l reinigt). Die Lösung kann man sofort anwenden oder beliebig aufbewahren; doch wird sie nach einiger Zeit mißfarbig und weniger empfindlich. Um konzentrierte Schwefelsäure auf Stickstoffsäuren zu prüfen, gießt man etwa 2 ccm davon in ein Spitzgläschen und läßt ca. 1 ccm Diphenylaminlösung so zufließen, daß sich die Schichten nur allmählich mischen; bei verdünnteren Säuren oder anderen leichteren Flüssigkeiten verfährt man umgekehrt, da hier die Diphenylaminlösung schwerer ist. Die kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren geben sich durch Auftreten einer prachtvoll blauen Färbung in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten kund. (Vgl. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 345; 1894, Alvarez, Chem. News **91**, 155; 1905, Frerichs, Chem. Zentralbl. **1905**, I, 957, Hinrichs, ebenda II, 1285, Raikow, Österr. Chem. Ztg. **7**, 557; 1905, Wieland und St. Gambarjan, Ber. **39**, 1499; 1906, Soltsien, Pharm. Ztg. **51**, 765; 1906, Caron, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 390, Whiters und Ray, ebenda S. 489, Tillmanns und Sutthoff, Zeitschr. f. anal. Chem. **50**, 473; 1911).

Bei Gegenwart von Selen, welches dieselbe Reaktion mit Diphenylamin gibt, erkennt man etwas größere Mengen von Stickstoffsäuren durch Entfärben von Indigolösung, die geringsten Spuren durch Rotfärbung einer Lösung von Brucinsulfat. Das Selen selbst erkennt man in der Schwefelsäure durch Zusatz von konzentrierter Ferrosulfatlösung, welche damit einen braunroten Niederschlag gibt, der nicht mit der durch NO verursachten bloßen Färbung verwechselt werden darf, die von dem Eisensalz der Nitrosisulfonsäure (Sulfonitronsäure, s. S. 189) herrührt.

An Stelle des Diphenylamins empfehlen Letts und Rea (Chem. Zentralbl. **1914**, II, 263) das von Kehrmann und Micewitz (Ber. **45**, 2641; 1912) und Wieland (ebenda **46**, 3300; 1913) dargestellte Diphenylbenzidin.

Die salpetrige Säure wird durch viele sehr empfindliche Reaktionen nachgewiesen, welche nicht zugleich die Salpetersäure anzeigen. Eine derselben ist die Bläuung der Jodkaliumstärkelösung oder noch besser der Jodzinkstärkelösung. Namentlich wird sie auch sehr leicht durch die Bildung von Azofarbstoffen angezeigt, worauf Grieß zuerst aufmerksam machte. Er empfahl dafür die mit m-Diamidobenzol entstehende Gelbfärbung und als noch viel empfindlicher die Rosafärbung mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin. Ein Nachteil hierbei ist der Umstand, daß die Lösung des α-Naphthylamins selbst bei Anwendung eines ganz weißen Salzes nach kurzer Zeit sich dunkel färbt, und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüßt. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaktion nur so langsam ein, daß man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15—20 Minuten dauern.

Ilosvay (Bull. Soc. Chim. [3] 2, 317; 1889) fand, daß die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaktion außerordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch beseitigt er den Nachteil der Dunkelfärbung des Naphthylamins dadurch, daß er etwas festes Naphthylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiß abgegossene wässerige Lösung benutzt, und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphthylamin mit 20 ccm Wasser, gieße die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung (etwa 20 ccm) einige Kubikzentimeter der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70—80° und setze dann die Naphthylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen an salpetriger Säure tritt die Rotfärbung (Bildung des Azofarbstoffes) schon nach einer Minute ein; bei verhältnismäßig großen Mengen von salpetriger Säure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine konzentriertere Naphthylaminlösung anwendet.

Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 666; 1889) gießt die nach Ilosvays Angabe bereiteten Lösungen von Sulfanilsäure und Naphthylamin gleich zusammen und hält sie als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorrätig. Ausschluß des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnötig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch salpetrige Säure natürlich wesentlich. Durch diese Vereinigung beider Reagenzien zu einer einzigen Flüssigkeit wird eine Verunreinigung derselben mit salpetriger Säure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Rötung angezeigt. Eine solche gerötete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtriert.

Daß auch bei Anwendung dieses gemischten Reagens die Reaktion durch Erwärmung auf 70—80° beschleunigt wird, wie es Paepe hervorhebt (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 789; 1898), ist nach der Beobachtung

von Ilosvay selbstverständlich. (Vgl. unten bei der quantitativen Anwendung dieser Methode.)

Die von Riegler (Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 677; 1896; 36, 306, 377, 665; 1897) empfohlene Naphthionsäure bzw. Natriumnaphthionat + β-Naphthol hat vor dem Grießschen Reagens keinen Vorzug und ist nach eigener Angabe des Erfinders nicht einmal so empfindlich (1 : $^1/_{100}$ Millionstel). Er will sein Reagens auch colorimetrisch anwenden.

H. Erdmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 33; 1900) verwendet salzsaure Sulfanilsäurelösung oder besser *p*-Amidobenzoesäureester und das saure Alkalisalz der 1-Amido-8-Naphthol-4, 6-Disulfosäure (auch Amidonaphthol-*K*-säure genannt und als „Wasserprüfungsreagens-Bagdad" im Handel), wodurch eine leuchtend bordeauxrote Färbung entsteht. Mennicke (ebenda S. 235, 711) verteidigt diese Methode gegenüber gewissen Einwürfen; nach ihm zeigt sie 1 Teil $NaNO_2$ in 2000 Mill. Teilen Wasser an.

Brucin in schwefelsaurer Lösung zeigt bei großem Überschusse von Schwefelsäure nur Salpetersäure, nicht salpetrige Säure an; letztere reagiert auf Brucin nur in Lösungen, welche auf 1 Schwefelsäure 2 Wasser oder darüber enthalten. Um nur auf Salpetersäure zu reagieren, muß die Lösung wenigstens zu $^2/_3$ ihres Volums aus konzentrierter Schwefelsäure bestehen, z. B. 1 ccm einer Lösung von 0,2 g in 100 ccm starker Schwefelsäure auf 50 ccm der zu prüfenden Lösung. Bei 0,01 mg Nitrat-Stickstoff wird die Farbe rot, dann orange und zuletzt goldgelb (vgl. L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 170; 1901 und Lunge, ebenda S. 241).

Iwanow (Chem. Zentralbl. 1913, I, 844) verwendet zum Nachweis von Salpetersäure deren blaue Verbindung mit Iridiumoxyd. Salpetrige Säure wird durch dieses Reagens nicht angezeigt.

Flußsäure ist nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, die man mit einer Glasplatte bedeckt, welche mit Wachs überzogen ist und darin eingeritzte Figuren enthält.

Ammoniak. 2 g Säure werden mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3—4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10—15 Tropfen Neßlers Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrote Färbung eintreten.

Krauch konstatierte bei dieser Prüfung noch deutliche gelbe Färbung und Trübung bei Zusatz von 1 mg NH_3 zu 100 g konzentrierter Schwefelsäure.

Nachweisung von festen Verunreinigungen: Blei wird durch Trübung beim Vermischen mit dem 5 fachen Volumen starken Alkohols angezeigt oder durch Zufügung von 1—2 Tropfen zu Salzsäure, größere Mengen davon schon durch einfaches Verdünnen der Säure mit Wasser. Der Niederschlag ist vor dem Lötrohr usw. zu prüfen.

Eisen. Man kocht mit einem Tropfen reiner Salpetersäure, verdünnt ein wenig, läßt erkalten und setzt Rhodanlösung im Überschuß zu. Um sich zu vergewissern, daß eine auftretende rote Farbe nicht von der Salpetersäure herrührt, macht man eine Kontrollprobe mit dieser allein.

Tschugajew und Orelkin (Zeitschr. f. anorg. Chem. 89, 401; 1914) versetzen 50—70 ccm mit 1 g Hydrazinsulfat und 5 ccm einer gesättigten alkoholischen Dimethylglyoximlösung, erhitzen zum Kochen und setzen dieses während einer halben Minute nach Zusatz von 10 ccm 25%iger Ammoniaklösung fort. Die erhaltene rosenrote Färbung wird colorimetrisch mit einer bekannten Eisenlösung verglichen.

Venable (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 699; 1889) verwendet ein Gemisch von Kobaltnitrat mit starker Salzsäure. Die blaue Flüssigkeit wird durch Spuren von Eisenoxydsalzen grün, Eisenoxydulsalze verändern sie nicht.

Eisenhaltige Schwefelsäure löst Kodein mit blauer Farbe (Kander, Jahres-Ber. 1887, 2185).

Selen erkennt man durch Zusatz von Ferrosulfat, das (schneller beim Erwärmen) eine rote Farbe und später einen roten Niederschlag gibt. Dasselbe tut noch besser schweflige Säure, beide nach einigen Stunden schon bei Gegenwart von 0,01% Se. Beide Proben können indes täuschen, da das Eisensalz der Nitrosisulfonsäure (Sulfonitronsäure, s. S. 189) ähnliche Färbungen liefern kann. Littmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1089; 1906) verwendet zum qualitativen Nachweis von Selen folgendes Verfahren: Die selenigsäurehaltige Schwefelsäure wird in verdünntem Zustande mit einem Jodkaliumkörnchen versetzt, das ausgeschiedene Jod mit überschüssigem Natriumthiosulfat aufgenommen, wobei das rote Selen in feinsuspendiertem Zustande zurückbleibt, um nach kurzer Zeit infolge des Thiosulfatüberschusses in die citronengelbe Schwefelverbindung überzugehen. Bei sehr geringen Mengen oder in sehr mißfarbenen Säuren scheidet man das Selen durch Elektrolyse kathodisch ab und prüft es weiter nach dem Auflösen in einem Tropfen Salpetersäure (s. hierzu auch Meyer und Garn, Zeitschr. f. anal. Chem. 53, 29; 1914).

Kodeinphosphat läßt nach Schmidt (Chem. Zentralbl. 1914, II, 894) durch Grünfärbung noch 0,0001% Selenige Säure, allerdings nur bei Abwesenheit von viel Eisen, erkennen (s. a. Jouve, ebenda 1901, I, 1389 und Orlow S. 480).

Selensäure wird durch alle diese Reagenzien nicht erkannt, wohl aber, wie auch selenige Säure, durch Acetylen, das schon 0,001% Selen durch Rotfärbung anzeigt. Ein wenig Salzsäure beschleunigt die Abscheidung des Selens, das sich in der heißen Schwefelsäure mit grüner Färbung auflöst.

Tellurige Säure färbt kodeinhaltige Schwefelsäure erst nach längerer Zeit rötlich oder blaßblau.

Nachweisung und annähernde Bestimmung des Arsens in Schwefelsäure [1]).

Die Prüfung hierauf ist stets wichtig und ist unerläßlich, wenn die Säure entweder als reine verkauft wird, oder wenn sie für Herstellung

[1]) S. hierzu den Bericht der Internat. Analysen-Kommission 1906, erstattet von G. Lunge, S. 280ff.

von Substanzen benutzt wird, die direkt oder indirekt in den menschlichen Körper gelangen, z. B. Glucose, Weinsäure, Mineralwasser, Preßhefe usw. Aus Pyrit dargestellte Schwefelsäure enthält, wenn nicht besonders gereinigt, gewöhnlich 0,1—0,2% As_2O_3, ausnahmsweise 1% und darüber.

Ganz besondere Aufmerksamkeit ist diesem Gegenstande in England geschenkt worden, nachdem im Jahre 1900 infolge des Genusses von Bier, das mit Zusatz von arsenhaltiger Glucose gebraut war, die ihren Arsengehalt der bei ihrer Fabrikation verwendeten Schwefelsäure verdankte, viele Personen erkrankt und mehrere gestorben waren.

Von den verschiedenen Proben auf Arsen ist weitaus am meisten verbreitet diejenige von Marsh, richtiger bezeichnet als Probe von Marsh-Berzelius, nächstdem diejenige von Reinsch und die von Gutzeit.

Nach Hehner (Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 188; 1901) enthält gewöhnliche Pyritsäure durchschnittlich 0,2% Arsenik (As_2O_3); nach der Reinigung kann sie als genügend für den Verbrauch auch für die oben erwähnten Zwecke betrachtet werden, wenn sie nicht über 0,04 mg As_2O_3 in 10 g, d. h. 1 Teil As_2O_3 auf 250 000 Säure enthält. Häufig enthält sie nach der Reinigung viel weniger, aber absolut frei von Arsen ist wohl keine aus Pyrit, vielleicht nicht einmal die aus sizilianischem Schwefel gemachte Säure, während man dies eher von der durch Katalyse erhaltenen Säure erwarten kann. Beträge von 0,001 mg Arsenik in 10 g Säure lassen sich schon bestimmt und ohne wesentliche Schwierigkeit nachweisen.

A. Die Probe von Marsh-Berzelius.

Die eigentliche Probe von Marsh (1827) besteht nur in der Bildung eines schwarzen Fleckes, wenn man eine Wasserstoffflamme, die Arsenwasserstoff enthält, auf ein kaltes Porzellanstück richtet. Für genauere Zwecke kombiniert man sie meist nach dem Vorschlage von Berzelius damit, daß man das arsenhaltige Wasserstoffgas in einer Glasröhre erhitzt, wobei metallisches Arsen als Spiegel ausgeschieden wird. Eine ausführliche Beschreibung der Prinzipien in der Ausführung dieses Verfahrens findet sich z. B. in Treadwell, Qual. Anal., 1920, S. 223. Hier ist vorgeschrieben, dem eigentlichen Marsh-Apparate noch einen gewöhnlichen Wasserstoffapparat vorzulegen, um die Luft vorher auszutreiben; gewöhnlich geschieht die Wasserstoffentwicklung wohl auch heut (wie früher immer) nur in dem Marshschen Kolben selbst, wie dies auch in der nun folgenden ausführlichen Vorschrift angenommen ist.

Ausführungsform der Marshschen Arsenmethode nach Lockemann (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 416; 1905; s. a. Biochem. Zeitschr. 35, 478; 1911).

Lockemann hat durch eine Reihe von wichtigen Verbesserungen den Arsennachweis so verfeinert, daß noch $^1/_{10\,000\,000}$ g Arsen deutlich nachweisbar ist. Zur Gasentwicklung aus Metall und Säure verwendet Lockemann garantiert arsenfreies Zink und reine Schwefelsäure,

beides von C. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen. Das Zink wird mittels reiner Stahlzangen in Stücke (von ca. 1 g) zerkleinert und 6—9 g für jeden Versuch verwendet. Die reine Schwefelsäure wird auf 10—20% verdünnt; konzentriertere Säure bedingt Bildung von Schwefelwasserstoff, der beim Glühen im Rohr Schwefel abscheidet, welcher die Bildung des Arsenspiegels erschwert oder verhindert. Die Zinkstücke werden vor der Verwendung im Entwicklungsgefäß verkupfert, indem sie in einer Porzellanschale mit einer Lösung von ca. 5 g krystallisiertem Kupfersulfat im Liter übergossen, ungefähr eine Minute lang darin hin und her gerüttelt und dann mit Wasser mehrmals abgespült werden. Nach dem Abtrocknen mit Fließpapier können diese Stücke im verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden. Nach Lockemann empfiehlt sich, das als „purissimum" gelieferte Kupfersulfat vor seiner Verwendung ein oder mehrere Male umzukrystallisieren, da sonst manchmal Vergiftungserscheinungen auftreten. Es ist unbedingt geboten, das Zink vor dem Gebrauche zu verkupfern, da sonst bei Zufügung von Kupfersulfat im Entwicklungsgefäß zur arsenhaltigen Flüssigkeit ein beträchtlicher Teil des Arsens metallisch oder als feste Wasserstoffverbindung zurückgehalten wird.

Nach Hefti (s. Treadwell, Qualit. Analyse, 1920, S. 225) erhält man regelmäßigere Gasentwicklung, wenn man eine Zink-Kupfer-Legierung verwendet, die man durch Schmelzen von ca. 20 g Zink in einen hessischen Tiegel und Eintragen einer Spur „Naturkupfer C" erhält.

Zum Trocknen des entwickelten Gases empfiehlt Lockemann krystallisiertes Chlorcalcium, das, in Stücken von ca. 1 ccm Größe auf eine Strecke von 10 cm verteilt, dem Gase die Feuchtigkeit völlig genügend entzieht, ohne dabei auf Arsenwasserstoff merklich einzuwirken. Die festen Krystallstücke zerfließen allmählich und müssen dann durch neue ersetzt werden. Lockemann und verschiedene Autoren (Literatur l. c. S. 425) haben den nachteiligen Einfluß verschiedener anderer Trocknungsmittel konstatiert. So wirken zersetzend auf Arsenwasserstoff ein: Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Calciumoxyd, geschmolzenes und gekörntes Calciumchlorid, geschmolzenes Kaliumcarbonat, Phosphorpentoxyd, konzentrierte Schwefelsäure, trockene Baumwolle, Glaswolle, Kaliumbisulfat.

Beschreibung und Handhabung des Arsenapparates nach Lockemann (Fig. 18) (zu beziehen von O. Preßler, Leipzig, Brüderstraße 39).

Das Entwicklungsgefäß von 50—150 ccm Inhalt besteht aus einem Erlenmeyerkolben (*a*) mit weitem Halse. In der Öffnung desselben sind entweder durch Gummistopfen oder eingeschliffene Glashaube (*b*) drei Röhren angebracht, von denen die eine einen zylindrischen Hahntrichter (*c*) trägt, die andere zum Trockenrohr (*d*) führt, während die dritte, bis fast auf den Boden reichende als Steig- oder Sicherheitsrohr (*e*) dient. Das Trockenrohr (*d*) hat seine in der Figur gezeichnete Form erhalten, damit ein Abschluß mit Glas- oder Baumwolle vermieden und ein Verstopfen der Ein- und Austrittsöffnungen durch Zerfließen der Chlorcalciumkrystalle nicht stattfinden kann. Das kleine Ansatzrohr (*f*)

nimmt in einem durchbohrten Gummistopfen das weitere Ende des Glührohres (*g*) auf. Dieses besitzt bei 1 mm Wandstärke eine lichte Weite von 4 mm und ist an zwei Stellen auf ca. 4 cm Länge zu 1,5 mm äußerer Weite (ca. 0,5 mm innen) ausgezogen, während das Ende, ebenfalls verengt, seitlich ausgebogen ist und mit etwas Fließpapier umwickelt in eine Klammer (*h*) eingespannt wird.

Ist das Entwicklungsgefäß (*a*) mit 4—6 verkupferten Zinkstückchen beschickt, so wird es mit dem Gummistopfen bzw. Glasschliff (*b*) verschlossen, wobei darauf zu achten ist, daß in dem unteren, schräg abgeschnittenen Rohrende des Trockenrohres (*d*) keine Wassertropfen hängen, die einer gleichmäßigen Gasentwicklung hinderlich sind. Man läßt nun aus dem Hahntrichter (*c*) ca. 15 ccm 10—20%ige Schwefelsäure

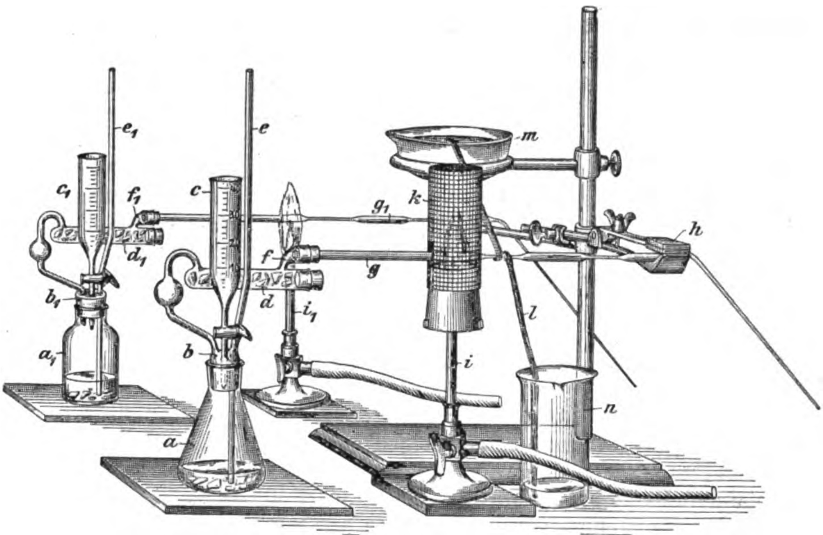


Fig. 18. Arsennachweisung nach Lockemann.

zu dem Zink laufen und schließt den Hahn so frühzeitig wieder, daß das Trichterrohr mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Die Gasentwicklung beginnt sofort und treibt, da das Glührohr (*g*) am Capillarende zugeschmolzen ist, die Säure ins Steigrohr (*e*). Man bricht die Capillarspitze des Glührohres ab und läßt die Wasserstoffentwicklung $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden im Gange, bevor man die Flamme des Bunsenbrenners (*i*) dicht vor der ersten Rohrverengung entzündet. Wenn nicht zuvor alle Luft ausgetrieben ist, dann scheiden sich hinter der Flamme Wassertropfen ab, welche die Spiegelbildung mechanisch verhindern. Die Flamme wird am besten so reguliert, daß nur der über dem inneren blauen Kegel befindliche Teil das Rohr berührt. Um ein Flackern der Flamme zu verhüten, wird sie durch eine zylindrische Hülse aus Kupferdrahtnetz (*k*) geschützt. Handelt es sich um Nachweis sehr geringer Arsenmengen, so ist es ratsam, die Stelle, an welcher sich der

Spiegel absetzen soll, zu kühlen. Es geschieht dies zweckmäßig mittels einiger Baumwollfäden (*l*), die in ein höher stehendes mit Eiswasser gefülltes Becken (*m*) tauchen. Das angesogene Wasser tropft in ein untergestelltes Becherglas (*n*).

Ist nun die erste Stelle der Glühröhre $1^1/_2$—2 Stunden erhitzt, und haben sich die verwendeten Materialien als rein erwiesen, so bringt man die Flamme dicht vor die zweite Verengung und läßt aus dem Hahntrichter die zu prüfende Flüssigkeit in das Gefäß laufen, wobei man mit geringen Mengen Wasser oder verdünnter Säure nachspült. Das Erhitzen wird auf die gleiche Zeitdauer fortgesetzt und die Menge des gefundenen Arsens durch Vergleich mit einer Serie von „Normalspiegeln" ermittelt, die man aus abgemessenen Mengen Arsenlösung herstellt.

Die Aufbewahrung der Arsenspiegel erfolgt nach Panzer (Chem. Zentralbl. 1903, II, 821) am besten durch Zuschmelzen nach Zufügung von etwas Phosphorpentoxyd.

Birkenbach (Chem. Ztg. 45, 61; 1921) hat die qualitative Ausführungsform von Lockemann im Untersuchungslaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu einer quantitativen Methode umgestaltet. Das in einem elektrischen Öfchen geeigneter Konstruktion (zu beziehen von der Firma Desaga in Heidelberg) erhitzte Zersetzungsrohr besteht aus dem weiteren Teile mit 6 mm lichte Weite, 300 mm Länge und 1 mm Wandstärke und einem capillaren Teil von 1 mm lichte Weite, 160 mm Länge und ebenfalls 1 mm Wandstärke, aus sehr schwer schmelzbarem Glas von Schott und Genossen, Jena, gefertigt. Wie bei Lockemann (s. o.) wird die Capillare durch einen befeuchteten Wollfaden gekühlt. Die Arbeitsweise und Apparatur der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist die folgende:

In das 150 ccm fassende Wasserstoffentwicklungsgefäß bringt man 8—10 g von granulierten kupferhaltigen Zink (erhalten durch Zusammenschmelzen von 500 g reinstem, absolut arsenfreiem Zink und 0,625 g ebensolchem Kupfer im Porzellantiegel und Granulieren durch Eingießen in Wasser) und 25 ccm reinster verdünnter Schwefelsäure, erhalten durch Mischung von 1 Raumteil konzentrierter Säure mit 7 Raumteilen Wasser. Nach kurzer Zeit beginnt eine sehr regelmäßige Wasserstoffentwicklung, nach 25—30 Minuten ist die Luft völlig aus dem Apparat verdrängt. Der Heizstrom wird nun eingeschaltet, das Zersetzungsrohr und die Capillare dadurch auf 700° erhitzt und die Teile von Rohr und Capillare, die nicht im Ofen liegen, durch Befächeln mit einer Weingeistflamme völlig getrocknet. Der aus der Capillare austretende Wasserstoff wird entzündet. Um eine scharfe Abgrenzung des Spiegels zu erhalten, wird die Capillare mit einem Wollfaden umschlungen, der oben in eine Schale mit Wasser taucht, so daß die Capillare eine ständige Kühlung durch das durch den Faden herablaufende Wasser läuft.

Ist man sicher, daß sämtliche verwendete Chemikalien völlig arsenfrei waren, so kann jetzt die arsenhaltige schwefelsaure Lösung, die frei von organischen Stoffen, Sulfiden, Chloriden, Nitraten, Selen oder oxydierenden Stoffen sein muß, durch das Zuflußrohr in den Entwick-

lungskolben gegeben werden. Das Zuflußrohr wird zweimal in angemessenen Zwischenräumen mit je 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 7) ausgespült. Nach einer Stunde ist alles Arsen ausgetrieben. Der Heizstrom wird ausgeschaltet und man läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Der in der Capillare abgeschiedene Spiegel wird dann mit den Normalspiegeln verglichen, die man durch Verwendung bekannter Mengen Arsen hergestellt hat.

Über ein neues Arsenreduktionsrohr mit elektrischer Heizung vgl. Zwicknagl (Chem. Ztg. 45, 418; 1921).

Über die in England geübte Art des Nachweises von Arsen s. dieses Werk, 6. Aufl., S. 446.

Kühn und Saeger (Ber. 23, 1798; 1890) beschreiben eine Modifikation der Marshschen Methode, um das Arsen auch quantitativ zu bestimmen. Ackroyd (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 900; 1902) gibt an, daß nur die braune, nicht die blaue Modifikation des Arsenspiegels zu quantitativen Vergleichungen brauchbar sei; die erstere entstehe bei organischen Flüssigkeiten (Glucose, Bier usw.), die letztere bei anorganischen Flüssigkeiten. Man solle nur mit verdünnten Lösungen arbeiten und die Proberöhrchen für genauere Zwecke jedesmal frisch herstellen.

Über die zur Feststellung der Reinheit der Reagenzien usw. anzustellenden blinden Versuche bemerkt Hehner (Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 194; 1901), es sei ganz unangebracht, solche Versuche viele Stunden lang gehen zu lassen, was zu ganz irrigen Schlüssen führen könne. Es sei völlig genügend, die Probe eine Viertelstunde laufen zu lassen; wenn sich dann kein Arsenspiegel zeige, so könne man beruhigt sein.

Das Zink stellt sich manchmal als ganz inaktiv heraus, wird aber merkwürdigerweise aktiv, wenn man es umschmilzt und granuliert. Allen schreibt dies der Spur von Eisen zu, die es beim Umschmelzen in einem eisernen Löffel aufnehmen könne, und setzt deshalb absichtlich eine Spur Eisenvitriol hinzu. Größere Mengen von Eisen sind aber gewiß zu vermeiden, weil diese nach Parsons und Stewart (Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1005; 1902) etwas Arsen im Entwicklungskolben zurückhalten (s. hierzu auch Chapman und Law, Analyst 31, 3; 1906). Ebenso hält rauhes Platin Arsen zurück.

Statt des schwer völlig arsenfrei zu erhaltenden Zinks wenden manche Aluminiumblech und Natronlauge an, doch ist dies für genauere Arbeit nicht zu verwenden. Nach Hehner (Chem. News 83, 34; 1901) kann man mit Aluminium und Natronlauge bei 0,2 mg As_2O_3 in 25 ccm noch keinen Spiegel bekommen, während schon 0,005 mg As_2O_3 mit reinem Zink und Salzsäure einen deutlichen Spiegel gibt.

Allen (Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 903; 1902) reinigt die für die Marsh-Probe zu verwendende Salzsäure wie folgt. Er setzt einen kleinen Überschuß von gepulvertem Kaliumpermanganat zu und destilliert, wobei die Säure absolut arsenfrei übergeht. Die erste Fraktion muß man allerdings wegen Chlorgehalt verwerfen. Ling und Rendle (Analyst 31, 37; 1906) erhitzen unter vermindertem Druck Salzsäure, Methylalkohol und arsenfreies Elektrolytkupfer und destillieren die Säure über reinem Kupfer ab.

Das Selen hat Einfluß auf die Nachweisung von Arsen, wie schon Dawydow gezeigt hat (Chem. Zentralbl. 1895, I, 811), dann wieder Berry (Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 322; 1901). Rosenheim macht (mit Tunnicliffe, ebenda S. 390) darauf aufmerksam, daß das Selen ebenfalls Vergiftungserscheinungen hervorrufen könne. Ebenda (auch Chem. News 83, 280; 1901) zeigt er, daß das Selen für sich durch die Reaktion von Marsh nicht angezeigt wird, daß es aber Einfluß auf die Größe des Arsenspiegels hat und unter Umständen diesen ganz aufheben kann. Die Reaktion von Reinsch kann man ohne Störung vornehmen, wenn man Silberblech statt Kupferblech nimmt. Auch die Probe von Gutzeit wird dadurch nicht beeinträchtigt, wohl aber diejenige von Bettendorf. Schindelmeiser (Chem. Zentralbl. 1902,

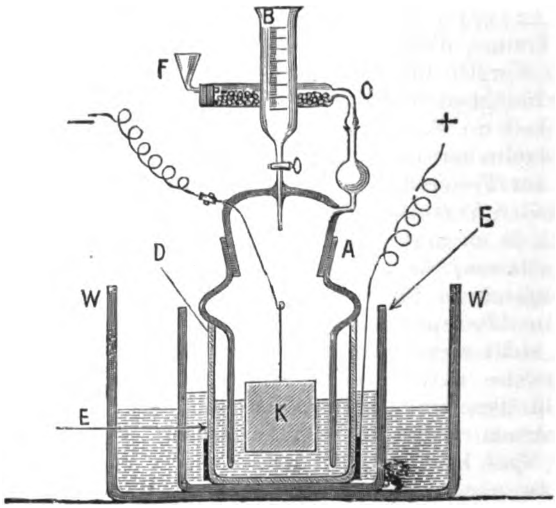


Fig. 19. Elektrolytischer Arsennachweis.

II, 960) zeigt, daß das Selen beim Marsh - Verfahren sich auf dem Zink abscheidet; wenn alles Selen ausgefällt ist, findet die Entwicklung von Arsenwasserstoffgas statt, und es kann dann das Arsen wie gewöhnlich nachgewiesen werden.

Bei dem elektrolytischen Nachweis des Arsens, das in diesem Falle als dreiwertiges Arsen vorliegen muß (fünfwertiges muß durch SO_2 reduziert werden, in dem 5 ccm mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumbisulfit bis zum Austreiben des Schwefeldioxyds gekocht werden), verwendet man den Apparat von Thorpe (Journ. Soc. Chem. Ind. 83, 974; 1903) (Fig. 19). Im Kühlgefäß *W* befindet sich der Glaszylinder *E*, zwischen diesem und der Glasglocke *A* steht die Tonzelle *D*. Als Kathode *K* dient Bleiblech, als Anode Platinblech, das am äußeren Rande der Tonzelle angebracht ist. Das Rohr *C* ist mit krystallisiertem Chlorcalcium gefüllt. Der Versuch wird in der

Art durchgeführt, daß reine arsenfreie Schwefelsäure (1:7) in die Tonzelle 2—3 cm, in das Glasgefäß *E* $^1/_2$ cm höher eingefüllt wird. Nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff wird bei *B* die zu prüfende Lösung zufließen gelassen und bei einer Spannung von 7 Volt und 2—3 Ampère Stromstärke ca. 20 Minuten elektrolysiert. Der Arsennachweis erfolgt wie oben beschrieben, oder nach der Methode von Bettendorf (s. S. 851).

B. Die Probe von Reinsch.

Diese sehr bequeme und daher viel angewendete Probe (zuerst beschrieben im Journ. f. prakt. Chem. 24, 244; 1841), gründet sich darauf, daß blankes Kupfer in einer salzsauren Lösung von arseniger Säure sich mit einem grauen Überzuge von As_2Cu_5 belegt, bei konzentrierten Lösungen schon in der Kälte, bei verdünnten erst beim Erwärmen. Arsensäure zeigt diese Reaktion erst in der Hitze. Da auch Antimon einen ähnlichen Überzug gibt, so muß man das Arsen darin noch speziell nachweisen (s. u.).

Die Probe von Reinsch wird von manchen Chemikern verworfen, weil man sie nicht quantitativ anwenden kann, und weil sie bei Gegenwart von Arsen im Zustande von Arsensäure oder bei Gegenwart von Sulfiten nicht zuverlässig sei. Die große Mehrzahl hält sie aber bei richtiger Ausführung für sehr gut. Allen (Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 281, 1901) zieht sie für Nachweisung von As in Bier usw. allen übrigen vor. Er reinigt die Salzsäure wie oben S. 847, setzt zu 100 ccm Bier ein wenig Salzsäure und Bromwasser, kocht ein paar Minuten zur Oxydation des im Bier oft enthaltenen Sulfits, setzt ein wenig Kupferchlorür zu, um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, fügt 1 qcm Kupferblech zu und kocht eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Wenn das Kupfer sich geschwärzt hat, trocknet man es im Wasserbade, schneidet es in Streifen und weist das Arsen nach, indem man einen solchen in einem engen Probierrohr erhitzt, wo dann das Sublimat die charakteristischen Oktaeder oder Tetraeder des As_2O_3 zeigt. Wenn man den oberen Teil des Sublimationsrohres vorher erwärmt, so werden die Kryställchen größer; auch werden sie deutlicher, wenn man das Rohr mit Wasser füllt. Eine ähnliche Anweisung mit minutiöser Angabe aller Einzelheiten gibt die Kommission des Manchester Brauer-Vereins (Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 646; 1901), die aber den Zusatz von Oxydationsmitteln zur Zerstörung von Sulfit und von Reduktionsmitteln zur Umwandlung von Arseniat in Arsenit für die Untersuchung von Bier verwirft.

C. Die Probe von Gutzeit (Pharm. Ztg. 1879, 263).

Diese benutzt das Verhalten von Arsenwasserstoff zu festem Silbernitrat, angewendet in Form eines auf Fließpapier eingetrockneten Fleckes von Silbernitratlösung (nach Eidenbenz lieber in der eines kleinen auf das Papier gelegten Krystalles). Dabei färbt sich das Silbernitrat

erst gelb, durch Bildung von $AsAg_3 . 3 AgNO_3$, dann schwarz, durch Ausscheidung von metallischem Silber (Ber. **19**, 2435; 1883). Man führt die Probe meist einfach so aus, daß man in ein kleines Reagensglas ein Körnchen arsenfreies Zink gibt, darauf die zu prüfende Substanz und dann (falls es nicht selbst Säure ist) etwas verdünnte Schwefelsäure. In den oberen Teil des Glases kommt ein Bausch Watte und darüber eine Kappe von Filtrierpapier mit dem Silbernitratfleck oder Krystall in der Mitte. Die Probe wird gestört durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Antimonwasserstoff, ist aber doch zur Prüfung von Handelssäuren vielfach im Gebrauch (s. hierzu Gotthelf (Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 191; 1903), Dunstan und Robinson (ebenda **23**, 999; 1904) und Goode und Perkin (ebenda **25**, 507; 1906).

Die Probe von Gutzeit wird in England häufig in der von Kirkby angegebenen Modifikation (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281; 1901) ausgeführt. Man kann durch eine 5⁰/₀ige Lösung von Bleiacetat mit Sicherheit allen Schwefelwasserstoff aus dem Gase entfernen, ohne eine Spur Arsen zu verlieren. Der Apparat ist in Fig. 20 gezeigt. Das Wasserstoffgas wird in dem Kolben *a* erzeugt und in fünf Kugeln gereinigt, wovon die unteren *bb* zur Hälfte 5⁰/₀ige Bleiacetatlösung, die oberen *cc* Wasser enthalten. Es trifft dann den kleinen Trichter *d*, der mit einer Filtrierpapierkappe bedeckt ist, welche einen eingetrockneten Tropfen einer 5⁰/₀igen Silbernitratlösung enthält.

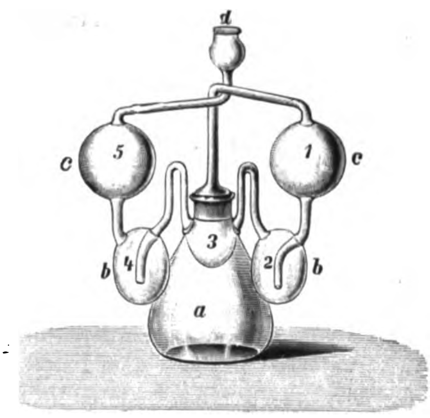


Fig. 20.
Arsennachweis nach Gutzeit-Kirkby.

Hehner (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 194; 1901) wendet gegen die Methode von Gutzeit ein, daß man vor Gericht nicht leicht darauf schwören könne, der erhaltene Fleck könne nur von Arsen herrühren, da ja auch Phosphorwasserstoff usw. solche Flecken gebe. Sonst sei sie sehr gut und empfindlich. Dieser Einwand würde wegfallen durch das Verfahren von F. C. F. Bird (ebenda S. 390), wobei man den Fleck mit kochender Salzsäure behandelt; dabei wird er, wenn er von PH_3 herrührend, citronengelb, bei H_2S verschwindet er, bei SbH_3 wird er blaßgrau, bei AsH_3 aber ziegelrot, was man selbst bei Gemischen aller dieser Gase erkennen kann. Der Arsenfleck verschwindet beim Zusatz von Brom-Salzsäure, und in der Flüssigkeit kann man dann das Arsen durch die braunrote Färbung mit Zinnchlorür nachweisen.

Über einen Apparat zur Arsenbestimmung nach Gutzeit vgl. Kasarnowski (Chem. Ztg. **34**, 299; 1910).

Flückiger (Arch. d. Pharm. **1889**, 27), Lehmann (Pharm. Ztg. 1892, 36), Kirkby (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281; 1901), Sanger

und Black (Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 121; 1908), Iwanow (Chem. Ztg. **36**, 31; 1912), Hefti (s. Treadwell, Quant. Analyse, **1921**, S. 171), ferner Hollins (Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 576; 1917) lassen Arsenwasserstoff statt auf Silbernitrat auf Mercurichloridpapier (hergestellt durch mehrmaliges Tränken von Filterpapier mit alkoholischer Sublimatlösung) einwirken, wobei durch wenig Arsenwasserstoff eine Gelbfärbung, durch viel Braunfärbung auftritt.

Hefti füllt die zu untersuchende, durch vorgängige Reduktion zu arseniger Säure reduzierte Probe in den gläsernen Tropftrichter *T* (Fig. 21). In den Kolben *K* wird aus arsenfreiem kupferhaltigen Zink und reiner Schwefelsäure Wasserstoff erzeugt. Nach 10 Minuten wird die zu untersuchende Flüssigkeit aus *T* in den Kolben einfließen gelassen und die Färbung des bei *D* aufgesetzten Mercurichloridpapiers (hergestellt durch Tauchen von reinem Filtrierpapier in warm gesättigte Mercurichloridlösung und Trocknen bei 60—70°) im Vergleich mit Testpapieren festgestellt.

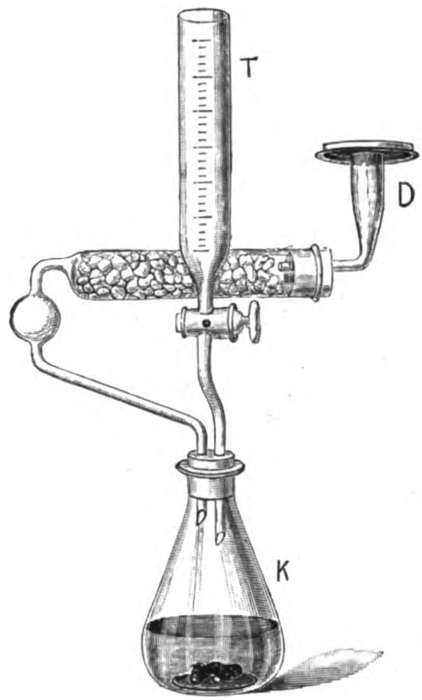


Fig. 21.
Arsennachweis nach Gutzeit-Hefti.

Beck und Merres (Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1056) haben die Methode von Smith (s. ebenda), welche sich des Quecksilberbromids bedient, nachgeprüft und ihre Brauchbarkeit bestätigt.

Antimonwasserstoff erzeugt nur in etwas größerer Menge einen in Alkohol löslichen braunen Fleck, während die von den Arsenverbindungen herrührenden Färbungen in 80%igem Alkohol unlöslich sind (s. hierzu Sanger und Riegel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 16; 1910, welche eine Methode zur Antimonbestimmung nach Gutzeit ausgearbeitet haben).

D. Die Probe von Bettendorf (Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 105; 1870, s. hierzu Vanino u. Hartwanger, Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1069).

Nach L. W. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 143; 1913) wird das Bettendorfsche Reagens wie folgt hergestellt: Man löst 100 g nicht verändertes Stannochlorid ($SnCl_2 . 2 H_2O$) in so viel käuflicher allerstärkster Salzsäure (36—38%), daß die Lösung 1000 ccm betrage. Man gibt zum einen Tag alten Reagens auf 1000 ccm etwa

1 g Glaspulver, schüttelt gut durch und läßt wieder ruhig stehen. Das sich sehr langsam zu Boden setzende Glaspulver reißt das Arsen mit sich, so daß man nach einem weiteren Tage das farblos und klar gewordene, vom Bodensatze abgegossene Reagens in Verwendung nehmen kann. Das so dargestellte Reagens bildet eine völlige farblose, rauchende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,24—1,25. Es wird in kleinen Glasstöpselflaschen aufbewahrt.

Beim Untersuchen von konzentrierter Schwefelsäure auf Arsen nimmt man etwa 1 ccm, verdünnt mit gleichviel Wasser und fügt dann erst 10 ccm Reagens hinzu. Im allgemeinen achte man nur darauf, daß nicht zu wenig Reagens verwendet werde, da sonst die Reaktion versagt. Die Flüssigkeit wird bald braun und allmählich scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen ab.

Bezüglich der Empfindlichkeit des Reagens wird bemerkt, daß, wenn man Salzsäure, die im Liter 0,01 g As_2O_3 enthält, in angegebener Weise prüft, nach einer halben Stunde eine ziemlich kräftige Reaktion eintritt; die Grenze liegt bei Verwendung der angegebenen Mengen bei etwa 0,001 g As_2O_3 im Liter.

Wässerige Lösungen von arseniger Säure geben die Reaktion nicht, nur das in konzentrierter Salzsäure entstehende $AsCl_3$. Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff werden nicht durch Zinnchlorür reduziert, stören also nicht (s. a. de Jong, Zeitschr. f. anal. Chem. **41**, 598; 1902).

Auf dasselbe kommt die „Stanniol-Methode" heraus (Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu Schwefelsäure, dann etwas Stanniol und Erwärmen).

Andere Methoden werden nur ganz vereinzelt angewendet, so die in den früheren Auflagen dieses Werkes und S. 689 und 905 erwähnte „Kramatomethode" von Hager (Pharm. Zentralhalle **1884**, 265): Bildung eines dunklen Fleckes auf Messingblech durch Erwärmen, wobei die Schwefelsäure an Basen gebunden sein muß (sehr unsicher). Nach dem gleichen Autor (Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 556; 1883) gibt konzentrierte arsenhaltige H_2SO_4 beim Erhitzen mit $SnCl_2$ gelbliche bis braune Färbung.

Donath (Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 664; 1897) mischt 10—15 ccm der Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt eine stark saure Lösung von Zinnchlorür zu, bringt beinahe zum Sieden und setzt langsam eine Lösung von Natriumsulfit zu. Bei Gegenwart von Arsen scheidet sich nach einiger Zeit fein verteiltes gelbes As_2S_3 aus.

Seybel und Wikander (Chem. Ztg. **26**, 50; 1902) benutzen den gelben, durch Jodkalium entstehenden Niederschlag von AsJ_3. Freies Chlor, Ferrisalz, salpetrige Säure, Blei stören die Reaktion.

Nach Rosenthaler (Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1106) gibt arsensäurehaltige Schwefelsäure mit Opiumalkaloiden Blau-Grünfärbung.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Verunreinigungen.

Zur quantitativen Bestimmung von freier Schwefelsäure wird sie fast ausschließlich auf alkalimetrischem Wege titriert; die Bestim-

mung durch Fällung als Bariumsulfat ist viel weniger genau und würde außerdem auch etwa vorhandene gebundene Schwefelsäure mit anzeigen. Allerdings zeigt andererseits die Titration auch andere freie Säuren mit an, aber in Handelsschwefelsäure kann man solche als unwesentlich vernachlässigen; das Verfahren bei den anderen Säuren enthaltenden Misch- und Abfallsäuren ist S. 878 ff. beschrieben.

Behufs der Titrierung wägt man am besten (ein Abmessen ist wegen der Zähflüssigkeit von konzentrierter Schwefelsäure ausgeschlossen) 2—3 g der Säure in einer Hahnpipette, Fig. 25, S. 870, ab; man reinigt die Pipette vorher von außen, läßt ihren Inhalt in ziemlich viel Wasser auslaufen und wägt zurück, ohne auszuwaschen. Man kann dann für den nächsten Versuch, ohne zu waschen und zu trocknen, die neue Säure in die Pipette nach mehrmaligem Einsaugen und Ablaufen einfüllen.

Bei obiger Menge wird man am besten mit $n/_1$-Natronlauge titrieren. Als Indicator wird man am besten Methylorange verwenden, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, nicht in der Wärme und in möglichst geringer Menge (S. 99). Die in Handelssäure vorkommende Menge von salpetriger Säure stört dabei nicht, bei größeren Mengen davon muß man nach S. 102 verfahren.

Schweflige Säure, wenn in nachweisbarer Menge vorhanden, wird am besten durch Jodlösung bestimmt (S. 159). Neben den Stickstoffsäuren kann sie höchstens spurenweise vorhanden sein und ist dann nicht quantitativ bestimmbar.

Salpetrige Säure (Nitrosylschwefelsäure) wird bei irgend größeren Mengen durch Titrieren mit Permanganat bestimmt (S. 806 und 879). Sehr kleine Mengen, welche weder durch das Permanganat noch durch das Nitrometer sicher bestimmt werden können, werden colorimetrisch bestimmt, wofür verschiedene Methoden vorgeschlagen worden sind, von denen die mit dem modifizierten Grießschen Reagens die beste ist (Ilosvay, Bull. Soc. chem. 11, 216; 1894); Lunge und Lwoff, Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 348; 1894, wo auch die ganze Literatur darüber angegeben ist).

Die von Lunge und Lwoff besonders für diesen Fall angestellte Untersuchung ergab, daß man von dem Reagens nicht zu wenig anwenden müsse. Sobald man aber einen noch größeren Überschuß des Reagens (mindestens das Hundertfache der theoretisch notwendigen Menge) verwendete, stellte sich ein vollkommener Parallelismus der Intensität der Färbung mit dem Gehalte an salpetriger Säure heraus. Bei Beobachtung der unten zu gebenden Vorschrift für die Bereitung des Reagens genügt ein Zusatz von 1 ccm desselben in allen Fällen, bei denen die colorimetrische Messung überhaupt noch möglich ist, was bei höherer Konzentration natürlich aufhört.

Bekanntlich tritt die Rotfärbung durch dieses Reagens bei äußerst geringen Mengen von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit ein und wächst viele Stunden lang an Intensität. Dies scheint ein Hindernis für die Anwendung zu colorimetrischen Zwecken zu sein, ist es aber in Wirklichkeit nicht, denn es besteht ein Parallelismus der Färbungs-

intensität mit dem Gehalt an Salpetrigsäure, falls die übrigen Bedingungen, vor allem die Zeitdauer des Wartens, gleich sind. Das heißt: wenn man im Colorimeter eine Normallösung von bestimmtem Gehalte mit der unbekannten Lösung vergleichen will, so braucht man nur beide unmittelbar hintereinander mit dem Reagens zu versetzen; dann kann man die Vergleichung beliebig nach 5 Minuten, oder $^1/_2$ Stunde, oder 24 Stunden vornehmen und wird immer das gleiche Ergebnis finden; die absolute Färbungsintensität wird zunehmen, die relative aber wird immer gleich bleiben.

Wässerige Lösungen kann man nach Zusatz des Reagens meist unmittelbar oder doch nach $^1/_4$ Stunde vergleichen. Dagegen machen schon kleine Mengen von freien Mineralsäuren die Reaktion viel langsamer und weniger intensiv, und größere Mengen davon heben sie ganz auf. Dieser Nachteil wird vollkommen behoben durch Zusatz von so viel Natriumacetat, daß die freie Mineralsäure abgestumpft wird. (Natürlich muß das Natriumacetat nicht für sich mit dem Reagens eine Färbung geben, was zuweilen bei „Handelsware" vorkommt.) Dieser Kunstgriff gestattet zugleich, auch hier eine „Normallösung" anzuwenden. Hierzu wäre bekanntermaßen eine verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitrit oder salpetriger Säure durchaus unbrauchbar, da sie sich sehr schnell verändert. Man bringt daher die salpetrige Säure in den vollkommen stabilen Zustand von Nitrosylschwefelsäure. Man löst z. B. 0,0493 g reines Natriumnitrit = 10 mg N in 100 ccm reinem Wasser, setzt hiervon 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure und hat nun wieder eine Normallösung, von der jedes Kubikzentimeter = $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff enthält.

Zum praktischen Gebrauche verdünnt man 1 ccm des „Reagens" in jedem der beiden Colorimeterzylinder mit je etwa 40 ccm Wasser, setzt etwa 5 g Natriumacetat (festes) und 1 ccm der „Normallösung" in dem einen Zylinder, in dem anderen das Natriumacetat und 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch, damit die salpetrige Säure im Augenblick des Freiwerdens auf das Reagens wirken kann, und vergleicht die Farben nach beliebig langem Warten; meist kann dies schon nach 5 Minuten geschehen. Erwärmen ist hier nicht nur nicht nötig, sondern es ist entschieden davon abzuraten. Zum Mischen empfehlen sich wie bei der Neßlerschen Ammoniakprobe enge Glasröhren von etwas größerer Länge als diejenige des Zylinders, die unten zu einer, dem inneren Durchmesser des Zylinders nahezu gleich großen Kugel aufgeblasen sind; durch drei- oder viermalige Auf- und Abbewegung dieser Rührer wird die Flüssigkeit gleichförmig gemischt.

Das „Reagens" bereitet man wie folgt: 0,100 g reines (weißes) a-Naphthylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure zugesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine ganz schwach rosenrote Färbung derselben, die leicht eintritt, ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der Probe verschwindet; eine stärkere Färbung kann durch

Zinkstaub beseitigt werden. 1 ccm davon zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser nach 10 Minuten noch ganz deutlich an.

Salpetersäure. Zur quantitativen colorimetrischen Prüfung auf Salpetersäure allein kann man nach Lunge und Lwoff (Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 345; 1894; s. a. Soltsien, Pharm. Ztg. 51, 765; 1906) die Brucinreaktion verwenden, aber nicht die anfängliche rote, sondern die später eintretende schwefelgelbe Färbung, wenn man in folgender Weise verfährt. Man bereitet sich eine Brucinlösung (0,2 g Brucin in 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure) und eine Normalsalpeterlösung, welche $^1/_{100}$ mg Salpetersäurestickstoff per Kubikzentimeter enthält. Zu diesem Zwecke löst man 0,0722 g reinen Kalisalpeter in 100 ccm destillierten Wassers und vermischt von dieser Stammlösung 10 ccm mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zum Volumen 100 ccm. Beide Lösungen werden zweckmäßig in gut verschlossenen Glashahnbüretten vorrätig gehalten, von denen die für die „Normallösung" bestimmte eine Ablesung auf $^1/_{100}$ ccm gestatten sollte (also z. B. bei Einteilung der Bürette in $^1/_{20}$ ccm).

Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit kann, wenn es Schwefelsäure von nicht unter 1,7 spez. Gew. ist, direkt benutzt werden; wässerige Flüssigkeiten oder schwächere Säuren müssen, natürlich in genau abgemessenem Verhältnisse, mit konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt werden, um ungefähr auf obige Stärke zu kommen (S. 841), also z. B. Wasser selbst mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Säure.

Zur Vergleichung benutzt man enge Zylinder aus vollkommen weißem Glase, in 50 ccm eingeteilt; solche haben bis zu 50 ccm eine Höhe von etwa 24 cm und müssen, des Umrührens wegen, noch etwa 10 cm über die Teilung hinausragen. Sehr bequem, doch nicht unerläßlich ist es, wenn diese Zylinder etwa 5 cm über dem Boden seitliche Glashähne tragen („Hehnersche Zylinder"). Am genauesten kann man natürlich mit eigentlichen Colorimetern, z. B. dem sehr guten Instrumente mit Lummer-Brodhuhnschem Prisma (von A. Krüß in Hamburg), oder dem Colorimeter von Dubosq und dem Tintometer von Lovibond (vgl. Abschnitt „Colorimetrie", S. 268) arbeiten.

Man gibt in den einen Zylinder 1 ccm der Normallösung und 1 ccm Brucinlösung, füllt mit reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 50 ccm auf, gießt das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70—80°, kühlt, wenn die Farbe schwefelgelb geworden ist, ab und gießt die Lösung in den einen der Zylinder. Genau ebenso verfährt man mit der zu probierenden Flüssigkeit, mit der man zunächst meist eine Vorprobe anstellen wird, nach deren Ausfall man sie, wie sie ist, oder vermischt mit mehr konzentrierter Schwefelsäure, in den Colorimeterzylinder bringen wird. Man wird dann in dem einen oder anderen der Zylinder durch Abgießen eines Teiles seines Inhalts (oder Ablassen mittels des erwähnten Hahnes) den Farbenton dem des anderen Zylinders völlig gleichmachen und in bekannter Weise von dem Gehalt der Normallösung auf den der unbekannten Lösung schließen.

Selenige Säure hat, wie von Lunge hervorgehoben worden ist (Ber. 20, 2031; 1887) keinen Einfluß auf Brucin.

Durch die Anwesenheit erheblicherer Mengen von Eisensalzen, wie sie z. B. bei konzentrierter Schwefelsäure vorkommen können, wird die Brucinprobe etwas weniger empfindlich, weil die Farbnuancen verschiedener Säuren dann, auch bei gleichem Gehalt an HNO_3, nicht mehr ganz gleichmäßig ausfallen.

Bestimmung von Blei. Man verdünnt die Säure, wenn konzentriert, mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol, läßt einige Zeit stehen, filtriert einen etwa entstandenen Niederschlag von $PbSO_4$ ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet und glüht, wobei das Filter möglichst vom Niederschlag befreit und nicht im Platintiegel verbrannt werden braucht. 1 g $PbSO_4$ = 0,6832 g (log = 0,83457 — 1) Pb.

Über Quecksilberbestimmung in Schwefelsäure vgl. man Nissenson (Chem. Ztg. 38, 1097; 1914).

Bestimmung von Eisen. Wenn nicht allzu geringe Mengen desselben vorhanden sind, so kann man die Permanganatmethode anwenden, für die man das Eisen natürlich zuerst in den Oxydulzustand überführen muß. Die Reduktion kann auf vielen verschiedenen Wegen geschehen. Am häufigsten verwendet man „chemisch-reines" Zink, das man aber unbedingt selbst auf Abwesenheit eines Eisengehaltes prüfen muß, und befördert die Reduktion durch Erwärmung in einem mit Bunsen-Ventil oder besser mit einem Contatschen Aufsatze (Fig. 55, S. 152) versehenen Kolben oder nach Cl. Winkler durch Umwickeln des Zinkstäbchens mit Platindraht. Die Reduktion gilt als beendigt, wenn ein mittels eines Capillarrohres herausgenommenes Tröpfchen mit Rhodankalium keine Rötung gibt. Man läßt erkalten, gießt zur Zurückhaltung des Zinks durch einen mit einem Glasstopfen oder Platinkonus nahezu verschlossenen Trichter (nicht durch ein Papierfilter), spült den Kolben und das ungelöste Zink mit ausgekochtem Wasser ab und titriert. Sollte man kein ganz eisenfreies Zink haben, so muß man das Eisen darin in mindestens 3 g desselben durch einen blinden Versuch bestimmen, dann eine gewogene Menge davon zur Reduktion anwenden und die Operation bis zur völligen Auflösung des Zinks führen.

Skrabal (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 359; 1903) verwendet auf 1 g Eisen etwa 100 g Zink, wobei freilich der geringste Eisengehalt desselben schon sehr große Fehler verursachen wird. Da das Zink auch Titansäure reduziert, so ist darauf Rücksicht zu nehmen.

Bei sehr geringen Eisenmengen verwendet Gintl (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 398, 424; 1902), um keinen fremden Körper in die Lösung zu bringen, mit Wasserstoff beladenes Palladium, dadurch erhalten, daß man verdünnte Schwefelsäure unter Anwendung einer Palladiumdraht-Kathode elektrolysiert. Cl. Winkler (Maßanalyse, 3. Aufl. S. 95) schlägt dafür Zylinder aus Palladiumdrahtgewebe vor, die man auch für größere Eisenmengen verwenden kann.

Ebeling (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 571; 1901) will die Erkennung der vollständigen Reduktion einfach durch Zusatz von ein wenig Rhodankalium zu der Eisenlösung selbst erleichtern, indem man bis zum Verschwinden der roten Farbe erwärmt. Volhard (ebenda

S. 609) zeigt, daß dies durchaus nicht angeht, teils weil die Rhodanwasserstoffsäure dabei zerstört wird, teils weil man zur Nachweisung von sehr wenig Eisen einen verhältnismäßig großen Überschuß von Rhodankalium braucht.

Die anderweitig ausgeübten Reduktionsmethoden haben für die Bestimmung kleinerer Eisenmengen in technischen Produkten keine Vorzüge vor der Zinkmethode und werden daher wohl selten für diesen Zweck angewendet. Dahin gehört die Reduktion durch Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd usw. (Treadwell, Quant. Analyse, **1921**, S. 85)[1]), Anders ist es natürlich mit der Bestimmung größerer Eisenmengen in Erzen usw., die im 2. Bande beschrieben wird; hier sind andere Reduktionsmethoden als mit Zink sehr üblich. Dort finden sich auch die Methoden, die das Eisen in der zu untersuchenden Lösung im Ferrizustande voraussetzen und mit einer reduzierenden Flüssigkeit (Zinnchlorür) austitrieren.

Im vorliegenden Falle und analogen Fällen verwendet man zweckmäßig eine durch zehnfaches Verdünnen der $n/_2$-Lösung (S. 147) dargestellte Permanganatlösung, welche pro Kubikzentimeter 0,002792 g Fe anzeigt. Auch wendet man am besten ziemlich viel der zu prüfenden Schwefelsäure, z. B. 50 ccm, an, da diese meist nur sehr wenig Eisen enthält.

Um ganz kleine Mengen Eisen zu bestimmen, kann man sich der colorimetrischen Rhodaneisenmethode bedienen, welche nach Lunges Versuchen (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 3; 1896) am genauesten wie folgt ausgeübt wird. Es ist kaum möglich, sich eine absolut eisenfreie Salpetersäure zur Oxydation des Oxyduls zu beschaffen. Man kann aber hierauf verzichten, wenn man mit möglichst eisenfreier Salpetersäure arbeitet, von dieser nur sehr wenig anwendet, zu dem Kontrollversuche ganz ebenso viel nimmt und diesen überhaupt in ganz gleicher Weise wie den Versuch mit der unbekannten Lösung behandelt.

Zur Ausführung der Versuche dienen Zylinderchen aus recht weißem Glase mit Glasstöpsel, welche bis 25 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt sind und zur Erleichterung des Schüttelns über der 25-ccm-Marke noch etwa 5 cm hoch sind. Die Gesamthöhe der Zylinder beträgt 17 cm, die innere Weite 13 mm. Natürlich sollen diese Zylinder möglichst gleiche Abmessungen haben, so daß gleiche Räume eine gleiche Höhe darin einnehmen. Man wird davon mindestens drei Stück brauchen, läßt sich aber besser gleich 4—6 Stück anfertigen. An Reagenzien braucht man a) eine $10^0/_0$ige Rhodankaliumlösung, b) reinen Äther, c) eine Ammoniak-Eisenalaunlösung, welche durch Auflösen von 8,634 g Eisenalaun in einem Liter und Verdünnen von 1 ccm dieser Lösung auf 100 ccm erhalten worden ist, also im Liter 0,010 g Eisen enthält. Diese verdünnte Lösung zersetzt sich schnell und kann deshalb nur einige Tage, jedenfalls auch nur bei Lichtabschluß, aufbewahrt werden. Die konzentrierte

[1]) Nach Cappadow, Gaz. chim. ital. 31, II, 217, und Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 359; 1903, reißt der dabei niederfallende Schwefel auch Schwefeleisen mit, was diese Methode ungenau macht.

Lösung, d. h. die durch Auflösen von 8,634 g Eisenalaun in 1 l Wasser erhaltene, ist bei Licht- und Luftabschluß längere Zeit haltbar, trübt sich aber zuweilen schon nach kurzer Zeit. Sie kann jedenfalls durch Zusatz von etwas Schwefelsäure haltbarer gemacht werden. Setzt man z. B. zu einer die obige Menge Eisenalaun enthaltenden Lösung vor dem Auffüllen zur Litermarke 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure, so wird diese Flüssigkeit auch nach langer Zeit keine Trübung zeigen. Die Menge der Schwefelsäure, welche auf diesem Wege in die Colorimeterprobe hineinkommt, beträgt kaum 1 mg und ist daher ohne allen Belang. Auch die konzentriertere Eisenalaunlösung sollte bei Lichtabschluß aufbewahrt werden. Endlich d) reine Salpetersäure, wie oben.

Man bereitet nun die zu prüfende Lösung durch Oxydation mit genau 1 ccm Salpetersäure unter Erwärmung vor. Dazu verwendet man 50 ccm der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure e) (ursprünglich war die Methode für Tonerdesulfat ausgearbeitet, von dem man 1—2 g auf 50 ccm auflöst). Gleichzeitig wird wieder 1 ccm Salpetersäure d) für sich mit destilliertem Wasser auf 50 ccm verdünnt. Sollte es sich bei der späteren Probe finden, daß man die Lösung e) stärker verdünnen muß, so muß man die Salpetersäure d) auf denselben Verdünnungsgrad bringen, um in beiden Fällen die gleiche, wenn auch minimale Eisenmenge mit der Salpetersäure und ebenso immer die gleiche Menge freier Säure einzuführen. Wenn die Salpetersäure mit Rhodanlösung an sich mehr als eine ganz blaßrötliche Färbung gibt, so ist sie zu verwerfen.

Nun gibt man in einen der Stöpselzylinder (A) gerade 5 ccm der zu prüfenden Lösung (Schwefelsäure) e), in den anderen (B) 5 ccm der verdünnten Salpetersäure d). Hierauf setzt man zu der letzteren aus einer Bürette eine beliebige Menge, z. B. 1 ccm der Eisenalaunlösung c), dann aber immer ein gleiches Volum Wasser in den das zu untersuchende Muster enthaltenden Zylinder A, um stets auf dem gleichen Verdünnungsgrad zu bleiben. Nun fügt man zu jeder der beiden Lösungen 5 ccm der Rhodanlösung a). Beide Lösungen werden sich natürlich färben, aber diese Färbungen sind oft ziemlich schmutzig gelbrot, und ihre Intensität steht keineswegs im Verhältnis zu dem Eisengehalte der Lösungen. Endlich fügt man in beiden Zylindern je 10 ccm Äther b) hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt anhaltend durch. Bekanntlich ist in der wässerigen sauren Lösung ein Doppelrhodanid von Kalium und Eisen (wohl auch Aluminium) vorhanden. Beim Ausschütteln mit Äther spaltet sich dieses Doppelrhodanid, und in den Äther geht nur (oder vorzugsweise) Eisenrhodanid über, wie schon die rosarote Färbung des Äthers gegenüber der gelbroten der früheren Wasserlösung zeigt. Das Schütteln muß fortgesetzt werden, bis die wässerige Schicht vollständig entfärbt ist. Übrigens dunkelt die Farbe der ätherischen Lösung allmählich nach, vermutlich infolge einer weiteren Spaltung des Komplexsalzes; man muß also alle miteinander zu vergleichenden Proben so schnell als möglich hintereinander ansetzen und am besten erst nach einigen Stunden Stehens zur Vergleichung bringen. Grobe Unterschiede lassen sich ja sofort bemerken, so daß man neben dem Zylinder A, welcher die Schwefelsäurelösung enthält,

wohl nur zwei Zylinder *B* und *C* benötigen wird, welche mit den nahezu richtigen Mengen von Eisenalaunlösung beschickt sind; die definitive Entscheidung wird man nach obigem erst nach einigen Stunden treffen. Allzulange (etwa über Nacht) soll man damit nicht warten; es ist bei Lunges Versuchen mehrmals vorgekommen, daß nach längerer Zeit sich der Äther fast oder ganz entfärbte und eine stark gefärbte dünne Flüssigkeitszone an der Grenze zwischen Äther und Wasser entstand. Dies trat nur ausnahmsweise ein und ist wohl auf Säuren von Verunreinigungen zurückzuführen, die bei ihrer äußerst geringen Menge kaum nachweisbar sein werden.

Die Genauigkeit der Vergleichung kann man recht gut auf 0,1 ccm der Eisenalaunlösung, also auf 0,000001 g Eisen in den zur Prüfung angewendeten 5 ccm schätzen, jedoch nur, wenn die Gesamtmenge des Eisens höchstens = 2 ccm Eisenalaunlösung c) oder = 0,00002 g Eisen betrug. Das ist ein Zwanzigstel des Gesamtbetrages, was bei sehr kleinen Gehalten, von Tausendsteln oder auch Hundertsteln von Prozenten, vollkommen genügt, aber bei erheblich höherem Gehalte an Eisen nicht mehr als ausreichend erachtet werden kann. Hier muß dann die Titriermethode eintreten, die bei jenen minimalen Gehalten ganz versagen würde.

Man kann bis auf obige Genauigkeit ohne Schwierigkeit schon bei Betrachtung der ätherischen Schicht im durchfallenden Licht, also nach der kleineren Dicke der Ätherschicht kommen. Noch sicherer wird die Entscheidung beim Schiefdaraufsehen von oben oder beim Durchblicken von oben durch die ganze Höhe der Ätherschicht, wobei die beiden zu vergleichenden Zylinder ein wenig über eine weiße Unterlage gehalten werden (dies ist viel besser, als sie auf dieser Unterlage stehend zu betrachten). Noch genauer könnte man natürlich mit eigentlichen Colorimetern arbeiten, bei denen die Bilder der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten durch Prismen dicht nebeneinander projiziert werden. Aber abgesehen von dem ziemlich hohen Preise dieser Instrumente, sind sie in der käuflichen Form für den vorliegenden Zweck ungeeignet, da die Zylinder oben offen, nicht zum Schütteln eingerichtet sind, der Äther nicht vor Verdunstung geschützt ist, und der Kitt, mit dem die Glasböden angekittet sind, dem Äther auch kaum widerstehen wird. Auch hat man dann immer nur zwei Zylinder zur Verfügung, während wir drei oder vier brauchen. (Seyda beschreibt in Chem. Ztg. 22, 1086; 1898 eine für Wasseruntersuchungen bestimmte, nicht wesentlich von obigem abweichende Methode.)

Stokes und Cain (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 409; 1907) beschreiben eine Modifikation der Lungeschen Methode zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens und geben die Konstruktion eines geeigneten Colorimeters an.

Bestimmung der Salzsäure. Man kocht 10 ccm der Säure in einem Kölbchen, leitet die Dämpfe an die Oberfläche von etwas in einem Kölbchen befindlichen Wasser, welches die HCl absorbiert, und bestimmt letzteres acidimetrisch oder mit $n/_{10}$-Silbernitrat nach S. 169.

Bestimmung des Arsens. a) Gravimetrisch. Nach Koelsch (Chem. Ztg. 38, 5; 1914) werden 25 ccm Schwefelsäure auf 200 ccm verdünnt, mit 5 ccm Kaliumjodidlösung (50 g KJ in 1 l) bis zur Gelb- bzw. Braunfärbung der Flüssigkeit gekocht. Hierzu werden 5 ccm Natriumsulfitlösung (25 g Na_2SO_3, 7 H_2O im Liter) zugefügt, weitere 5 Minuten gekocht und mit Natriumsulfidlösung (40 g $Na_2S + 9\ H_2O$ im Liter) heiß gefällt. Der zusammengeballte und leicht filtrierbare Niederschlag wird in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und als $MgNH_4AsO_4$ gefällt.

Nach Böckmann verdünnt man etwa 20 g der Säure mit Wasser, filtriert von ausgeschiedenem Bleisulfat ab und behandelt mit einem Strome Schwefeldioxyd, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, wozu längere Zeit und ein erheblicher Überschuß von SO_2 erforderlich ist, vertreibt das überschüssige SO_2 durch Erhitzen unter Einleitung von CO_2 und fällt unter mäßigem Erwärmen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Man wäscht auf dem Filter mit heißem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) aus, bis beim Verdunsten des Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heißem Wasser ausgewaschen und, wie oben, getrocknet. Die Differenz beider Wägungen gibt den Gehalt an Schwefelarsen bzw. Arsen (genügend genau für technische Bestimmungen) an.

Nach Neher (Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 45; 1893) fällt man das Arsen durch H_2S aus saurer Flüssigkeit. Hattensaur (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 130; 1896) verdünnt 500 ccm Schwefelsäure mit 500 ccm Wasser, setzt unter Abkühlung 500 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 2) zu, leitet unter Abkühlung $^3/_4$ bis 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und filtriert sofort den Niederschlag ab, der aus reinem, bleifreiem As_2S_5 besteht. Das Filtrieren und Auswaschen kann in einem Gooch-Tiegel (S. 40) aus Platin oder Porzellan geschehen; zuletzt entfernt man darin eine Spur Schwefel durch heißen Alkohol, trocknet und wägt im Tiegel. Mangels eines Gooch-Tiegels löst man auf dem Filter in 20 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 2), dampft im Porzellantiegel ein, oxydiert zu Arsensäure und bestimmt als arsensaure Ammonmagnesia. Bei Anwendung der ersteren Methode (Bestimmung als Arsenpentasulfid) kann man eine Bestimmung in 3—4 Stunden machen.

b) Titrimetrisch. Nach Koelsch (Chem. Ztg. 38, 5; 1914) werden 25 ccm, wie oben S. 860 beschrieben, mit Kaliumjodid und Natriumsulfit in der Hitze behandelt. Man kühlt, gibt die Lösung in ein Batterieglas von 1 l Inhalt, spült den Kolben aus, bringt auf annähernd 700 ccm, macht mit Lauge (Indicator Methylorange) fast neutral, fügt Natrium-

bicarbonat zu und titriert mit $n/_{10}$-Jodlösung. Geringe Mengen Salpetersäure beeinflussen das Resultat nicht wesentlich, größere Mengen machen die Methode unbrauchbar. 1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung entspricht 0,003748 g (log = 0,57380—3) As bzw. 0,004948 g (log = 0,69443—3) As_2O_3.

Blattner und Brasseur (Chem. Ztg. 28, 211; 1904) haben die Methode von Seybel und Wikander (S. 852) zu einer quantitativen Arsenbestimmungsmethode in Schwefel- und Salzsäure, ausgearbeitet.

Die zu untersuchende Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser oder Zufügung von reiner konzentrierter Schwefelsäure auf eine Stärke von 45° Bé gebracht. Zu 25 ccm dieser Säure gibt man 25 ccm reine Salzsäure von 20—22° Bé und nach und nach 5 ccm einer 30%igen Jodkaliumlösung zu. Man filtriert nach 1 Minute durch Verbandwatte oder Glaswolle, wäscht mit konzentrierter Salzsäure, der 10% der 30%igen Jodkaliumlösung zugesetzt wurden, löst den Niederschlag durch Wasser in einem 300-ccm-Erlenmeyerkolben, übersättigt leicht mit Natriumbicarbonat und titriert mit $n/_{10}$-Jodlösung (s. hierzu Bressanin, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1964, der nur 2,5 ccm oder weniger Kaliumjodidlösung anwendet und zum Waschen des Arsenjodürs ein Gemisch von 2 Teilen H_2SO_4 45° Bé und 1 Teil HCl benützt).

Eine weitere Bestimmungsmethode besteht darin, daß man nach Böckmann (s. S. 860) Arsensäure mit Schwefeldioxyd zu arseniger Säure reduziert, die schweflige Säure mit Kohlendioxyd verdrängt, genau mit Natriumcarbonat neutralisiert und wie bei Koelsch (s. o.) nach Zufügung von Natriumbicarbonat mit $n/_{10}$-Jodlösung titriert.

Nach Fischer-Rohmer (s. Treadwell, Quant. Analyse, **1921**, S. 202) wird Arsen in Handelsschwefelsäure in folgender Art bestimmt: In einen schief gestellten Destillierkolben werden ca. 30 ccm konzentrierte arsenfreie Salzsäure eingebracht und durch einen Tropftrichter 50 bis 100 g der zu untersuchenden Säure zulaufen gelassen. Die am Trichter anhaftenden Säurereste werden mit konzentrierter Salzsäure nachgespült. Das durch einen Kühler gekühlte Destillat (bei 1 g Arsengehalt genügt $^1/_4$stündiges Destillieren nach Vertreibung des Wassers des Kolbeninhaltes) wird entweder gravimetrisch durch Einleiten von H_2S behandelt, das entstehende Trisulfid nach dem Filtrieren durch einen Goochtiegel zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und endlich mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und bei 105° getrocknet oder titrimetrisch untersucht. Nach erfolgter Neutralisation mit festem KOH und Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bis zur Entfärbung des zugesetzten Phenolphthaleins werden ca. 20 g Natriumbicarbonat zugefügt und mit $n/_{10}$-Jodlösung titriert.

Eine Beschleunigung der Destillation kann nach Strecker und Riedemann (Ber. 52, 1935; 1919) durch Zufügen von Thionylchlorid (oder weniger gut Phosphortrichlorid) und Kaliumbromid zur siedenden, salzsauren Flüssigkeit erzielt werden.

Jannasch und Seidel (Journ. f. prakt. Chem. 91, 133; 1915) destillieren mit Salzsäure unter Zusatz von Hydrazinsulfat oder -chlorid und Salzsäure - Kaliumbromid. Im Destillat wird das Arsen nach

György (Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 413; 1893; Ber. **43**, 1218; 1910) mit n/$_{10}$-Kaliumbromat unter Benutzung von Methylorange nach

$$3\ As_2O_3 + 2\ KBrO_3 + 2\ HCl = 3\ As_2O_5 + 2\ KCl + 2\ HBr$$

bestimmt.

Mai und Hurt (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. **9**, 193; 1905) verdünnen die Schwefelsäure mit Wasser auf 12 % und entwickeln in einem Apparate (zu beziehen bei Wagner und Munz, München) das Arsen elektrolytisch als Arsenwasserstoff. Dieser wird durch alkalische Bleilösung (zur Entfernung des H_2S) und dann in n/$_{100}$-$AgNO_3$-Lösung geleitet, wobei er metallisches Silber ausscheidet. Dieses wird abfiltriert und die Silberlösung mit n/$_{100}$-Rhodanammonlösung titriert. 1 ccm n/$_{100}$-$AgNO_3$-Lösung entspricht 0,1649 (log = 0,21731 — 1) mg As_2O_3 und 0,125 (log = 0,09691 — 1) mg As.

Über eine Schnellmethode zur Arsenbestimmung in Handels-Schwefelsäure vgl. Kohr (Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 334).

c) Colorimetrisch. Atterberg (Chem. Ztg. **25**, 264; 1901) bestimmt Arsen colorimetrisch durch Kochen mit starker Salzsäure, Auffangen des Destillates in Wasser, Eindampfen mit Salpetersäure und Reduktion durch Zinnchlorür oder Natriumhypophosphit.

Bestimmung des Selens. Nach Littmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1089; 1906) wird die zu untersuchende Schwefelsäure wiederholt mit starker Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt, nach erfolgter Oxydation des Se zu SeO_2 die niedrigeren Stickoxyde durch einen gereinigten kräftigen Luftstrom entfernt und die verdünnte, mäßig warme Lösung mit einem Überschuß von n/$_{10}$-Permanganatlösung versetzt, wodurch das SeO_2 glatt in SeO_3 übergeführt wird. Nach kurzer Zeit wird mit n/$_{10}$-Oxalsäure zurücktitriert (vgl. hierzu Meyer, Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 145; 1914 und Gutbier und Engeroff, ebenda **54**, 193; 1915).

Zur Bestimmung von Fluorwasserstoffsäure neben Schwefelsäure fällt Ehrenfeld (Chem. Ztg. **29**, 440; 1905) beide Säuren als Bariumsalze, setzt mit einer gemessenen überschüssigen Menge von Calciumdichromat das Bariumfluorid in salzsaurer Lösung in Bariumbichromat um, wobei Bariumsulfat sich nicht ändert. Im Filtrate wird der Überschuß des Bichromats zurücktitriert.

Organische Substanz in Schwefelsäure kann, soweit sie leicht oxydierbar ist, durch Oxydation mit Permanganat entweder durch Bestimmung des entstehenden Kohlendioxyds oder Verbrauch von Permanganat ermittelt werden (vgl. Michel, Chem. Ztg. **34**, 1210; 1911). Über Analyse oder Restsäuren der Ätherfabrikation vgl. man Carron (Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 987).

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum).

Die rauchende Schwefelsäure wird gewöhnlich als eine Auflösung von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid, SO_3) in Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) angesehen. In Wirklichkeit enthält sie als Hauptbestandteil meist $H_2S_2O_7$, Pyroschwefelsäure, aus der das sog. 45%ige Oleum

Schmelzpunkte von Oleum nach Knietsch (Ber. 34, 4100; 1901).

Freies SO_3 %	Schmelzpunkt °C	Freies SO_3 %	Schmelzpunkt °C	Freies SO_3 %	Schmelzpunkt °C
0	+ 10,0	35	+ 26,0	70	+ 9,0
5	+ 3,5	40	+ 33,8	75	+ 17,2
10	− 4,8	45	+ 34,8	80	+ 20,0
15	− 11,2	50	+ 28,5	85	+ 33,0 (27,0)[1]
20	− 11,0	55	+ 18,4	90	+ 34,0 (27,7)
25	− 0,6	60	+ 0,7	95	+ 36,0 (26,0)
30	+ 15,2	65	+ 0,8	100	+ 40,0 (17,7)

Siedepunkte von Oleum bei 759 mm nach Knietsch (a. a. O. S. 4110).

Gesamt-SO_3 %	Freies SO_3 %	Siedepunkt °C
82,3	3,64	212
83,4	9,63	170
86,45	26,23	125
89,5	42,84	92
93,24	63,20	60
99,5	97,27	43

Spezifisches Gewicht der konzentrierten und rauchenden Schwefelsäure bei 15°, 35° und 45° nach R. Knietsch.

H_2SO_4 %	Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew. bei 15°	Spez. Gew. bei 35°	Spez. Gew. bei 45°
95,98	78,35	—	1,8418	—	—
96,68	78,92	—	1,8429	—	—
96,99	79,18	—	1,8431	—	—
97,66	79,72	—	1,8438 Max.	—	—
98,65	80,53	—	1,8403	—	—
99,40	81,14	—	1,8388 Min.	—	—
99,76	81,44	—	1,8418	—	—
100	81,63	0,0	1,8500	1,8186	1,822
	83,46	10,0	1,888	1,857	1,858
	85,30	20,0	1,920	1,892	1,887
	87,14	30,0	1,957	1,928	1,920
	88,97	40,0	1,979	1,958	1,945
	90,81	50,0	2,009	1,973	1,964 Max.
	92,65	60,0	2,020 Max.	1,974	1,959
	94,48	70,0	2,018	1,956	1,942
	96,32	80,0	2,008	1,925	1,890
	98,16	90,0	1,990	1,889	1,864
	100,00	100,0	1,984	1,837	1,814

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte von frischen, noch nicht polymerisierten Säuren.

Spezifische Gewichte der rauchenden Schwefelsäure bei 35° nach Knietsch (a. a. O. S. 4101).

Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew.	Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew.
81,63	0	1,8186	91,18	52	1,9749
81,99	2	1,8270	91,55	54	1,9760
82,36	4	1,8360	91,91	56	1,9772
82,73	6	1,8425	92,28	58	1,9754
83,09	8	1,8498	92,65	60	1,9738
83,46	10	1,8565	93,02	62	1,9709
83,82	12	1,8627	93,38	64	1,9672
84,20	14	1,8692	93,75	66	1,9636
84,56	16	1,8756	94,11	68	1,9600
84,92	18	1,8830	94,48	70	1,9564
85,30	20	1,8919	94,85	72	1,9502
85,66	22	1,9020	95,21	74	1,9442
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,40	26	1,9158	95,95	78	1,9315
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	96,69	82	1,9183
87,50	32	1,9338	97,05	84	1,9115
87,87	34	1,9405	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	97,78	88	1,8980
88,60	38	1,9534	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	98,53	92	1,8800
89,33	42	1,9612	98,90	94	1,8712
89,70	44	1,9643	99,26	96	1,8605
90,07	46	1,9672	99,63	98	1,8488
90,44	48	1,9702	100,00	100	1,8370
90,81	50	1,9733			

ganz und gar besteht. Die übrigen Sorten sind bei Gehalten unter 45% Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Hydrat, bei solchen über 45% Gemenge der ersteren mit Anhydrid. Der Gehalt wird stets in Prozenten von Anhydrid angegeben, ohne Rücksicht auf das Vorhandensein der Pyroschwefelsäure zu nehmen. Diese selbst wird für die Analyse betrachtet als ein Gemenge von 55 Teilen H_2SO_4 mit 45 Teilen SO_3.

Eine weitere Tabelle über den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure s. Taschenbuch f. d. anorganisch-chemische Großindustrie von Lunge-Berl.

Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäuren. Die Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$, also Oleum von 45% SO_3, sowie auch diejenigen Säuren, welche neben Pyroschwefelsäure nur wenig H_2SO_4 oder SO_3 enthalten, also Oleumsorten von etwas unter 40% bis beinahe 60% sind bei gewöhnlicher Temperatur fest; dagegen diejenigen Sorten, welche 0 bis fast 40% oder 60 bis 70% SO_3 enthalten, sind ölige Flüssigkeiten. Über 70% hinaus ist das „Oleum" wieder fest und geht schließlich in reines Anhydrid über (vgl. Tabelle S. 863).

Formeln zur Herstellung verschiedener Oleumsorten. Man kann obige Tabelle benutzen, wenn es sich darum handelt, aus einem Oleum durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine Säure

mit weniger freiem SO_3 herzustellen. Hierfür hat Gerster (Chem. Ztg. 11, 3; 1887) folgende Formel gegeben: $x = 100 \frac{b - a}{a - c}$, bei der x die zu 100 Teilen des Oleums zuzusetzende Schwefelsäure, a das Gesamt-SO_3 in 100 Teilen der gewünschten Säure, b das Gesamt-SO_3 in 100 Teilen des zu verdünnenden Oleums, c das SO_3 in 100 Teilen der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure bedeutet. Die Werte für a und b werden aus der obigen Tabelle entnommen; c erfährt man durch Multiplikation des Prozentgehaltes der Schwefelsäure an H_2SO_4 mit 0,816 (s. a. Evers, Chem. Ztg. 34, 471; 1910, ferner Meyer, ebenda S. 865 und Cobenzl S. 954).

Prats (Chem. Ztg. 34, 264; 1910) gibt folgende Mischungsformeln:

$$x = a \frac{9h + 40\ (100 - s)}{9k + 40\ (100 - s)} \quad \text{und} \quad y = a - x = a \frac{9\ (k - h)}{9k + 40\ (100 - s)}.$$

Die Näherungsformeln bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure von 65,9° Bé (D. 1,84) sind:

$$x = a \cdot \frac{h + 20}{k + 20} \quad \text{und} \quad y = a \cdot \frac{k - h}{k + 20}.$$

Hierin bedeuten:

a die herzustellende Oleummenge mit $h\,\%$ SO_3,
x das Gewicht des zu mischenden Oleums mit $k\,\%$ SO_3,
y „ „ der „ „ Schwefelsäure mit $s\,\%$ H_2SO_4.

Um eine rauchende Säure C mit $z\,\%$ SO_3 aus zwei anderen, A mit $x\,\%$ SO_3 und B mit $y\,\%$ SO_3 (wobei $x > z > y$ sein muß) darzustellen, verfährt man nach der Gleichung: $\frac{z - y}{x - y}$ Teile A + $\frac{x - z}{x - y}$ Teile B = 1 Teil C. Arbeitet man mit Monohydrat, dann wird $y = 0$ (Messel, Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 1174; 1907).

Recht einfach lassen sich derartige Berechnungen auf graphischem Wege ausführen, wofür Wa. Ostwald (Chem. Ztg. 44, 241; 1920) Anleitung gibt (s. a. Korten, ebenda S. 452).

Verunreinigungen. Diese können ganz dieselben wie bei der gewöhnlichen Schwefelsäure sein, werden aber, seitdem die rauchende Schwefelsäure ausschließlich durch das Kontaktverfahren dargestellt wird, nur in unbedeutendem Maße auftreten.

Über die Prüfung auf diese Verunreinigungen vgl. das bei der Prüfung der gewöhnlichen Schwefelsäure Angeführte (S. 836 ff.).

Quantitative Analyse der rauchenden Schwefelsäure[1]).

Probenahme. Infolge der außerordentlichen Hygroskopizität von Oleum sind die oberen Schichten häufig wesentlich wasserreicher

[1]) Fürstenau, Chem. Ztg. 4, 18; 1880; Möller, ebenda S. 569; Becker, S. 600; Cl. Winkler, Chem. Ind. 3, 194; 1880; Clar u. Gaier, ebenda 4, 251; 1881; Rosenlecher, Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 209; 1898; Setlik, Chem. Ztg. 13, 1670; 1889; Rabe, Chem. Ztg. 15, 345; 1901; Lunge u. Berl, Taschenb. f. die anorg. Großindustrie, 6. Aufl., S. 186; Lunge, „Sodaindustrie", 4. Aufl., I, 385.

als die unteren. Vor der Probenahme hat also eine gute Durchmischung stattzufinden. Bei dem flüssigen Oleum oder den teilweise oder ganz krystallisierten Produkten bis 45% SO_3 sind die Schwierigkeiten der Probenahme nicht sehr groß, da die letzteren sich ohne Gefahr in einem verschlossenen Gefäße auf dem Sandbade bei 30° verflüssigen lassen. Zugelötete Blechflaschen werden in den Fabriken meist in einem erwärmten Raume aufgestellt, so daß ihr Inhalt ohnehin flüssig ist. Am besten öffnet man vor dem Erwärmen den Verschluß und bedeckt sofort wieder mit einem Uhrglase, wobei kein merklicher Verlust stattfindet; dies verhütet das Entstehen von Druck, welcher beim Öffnen einen Unfall verursachen könnte.

Die an SO_3 reicheren Produkte lassen sich durch Erwärmen nicht völlig verflüssigen; es bleibt immer ein gallertartiger Rückstand, aber da dieser dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige Teil hat, so kann man das Muster unbesorgt dem letzteren entnehmen.

Das so gezogene größere Muster dient zur Entnahme der für die Analyse dienenden Proben mittels der nachher zu beschreibenden Pipetten.

Festes Oleum (Pyroschwefelsäure) muß in der Probeflasche vor dem Ansaugen der Probe durch mäßiges Erwärmen verflüssigt werden und bleibt dann so lange genug flüssig, um es auch nach dem Wägen noch aus der Pipette auslaufen lassen zu können. Eigentliches Anhydrid oder dem nahe kommende Produkte können jedoch nicht in dieser Art behandelt werden, weil sie dabei zu massenhafte Dämpfe ausstoßen würden. Hier verfährt man nach Stroof, wie folgt. Einige Stücke des Anhydrids werden in einer Flasche mit Glasstopfen abgewogen und hier mit so viel genau analysiertem Monohydrat gemischt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70% SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30—40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Die Analyse des Gemisches wird wie sonst bewerkstelligt.

Analyse. Für Oleumsorten von 0 bis 30% freiem SO_3 kann man aus dem spez. Gewicht mit einer Abweichung von ± 0,1% den Gehalt ermitteln. Hierzu dient die nebenstehende Tabelle S. 867. Bei Temperaturen zwischen 35° und 15° gilt die Beziehung: Volumgewicht bei 35° = A — [(35—T) 0,0014], wobei T die Beobachtungstemperatur, A die Aräometeranzeige bei T° ist[1]).

Das Prinzip der Analyse von Oleum ist folgendes. Da dessen Wert wesentlich auf seinem Gehalt an freiem Anhydrid, SO_3, beruht, so bestimmt man durch Titrieren die Gesamt-Acidität, die man als SO_3 berechnet. Das zu 100% fehlende, als H_2O angenommen, würde für je 18,016 Teile H_2O immer 80,06 Teile SO_3 beanspruchen, um H_2SO_4 zu bilden. Dies wird ausgerechnet und das übrig bleibende SO_3 als freies Anhydrid angenommen. Man muß aber bedenken, daß außer dem Wasser noch andere Bestandteile vorhanden sein können, von denen namentlich SO_2 einen erheblichen Einfluß ausübt (s. u.); zuweilen kommen

---

[1]) Die Tabelle ist von Brunner berechnet worden.

Tabelle XIX.

Beziehung zwischen Volumgewicht von Oleum und Prozentgehalten an freiem SO_3 oder Prozenten Gesamtschwefelsäure.

Berechnung: Ärometeranzeige — [(35—t° C) × 0,0014] = Vol.-Gew. bei 35° C.

Vol.-Gew. bei 35° C	Freies SO_3	% Gesamt-H_2SO_4	Vol.-Gew. bei 35° C	Freies SO_3	% Gesamt-H_2SO_4	Vol.-Gew. bei 35° C	Freies SO_3	% Gesamt-H_2SO_4	Vol.-Gew. bei 35° C	Freies SO_3	% Gesamt-H_2SO_4	Vol.-Gew. bei 35° C	Freies SO_3	% Gesamt-H_2SO_4
1,8186	0,0	100,00	1,8425	6,0	101,35	1,8627	12,0	102,70	1,8830	18,0	104,05	1,9092	24,0	105,40
1,8196	0,2	100,04	1,8432	6,2	101,39	1,8633	12,2	102,74	1,8839	18,2	104,09	1,9098	24,2	105,44
1,8206	0,4	100,09	1,8439	6,4	101,44	1,8640	12,4	102,79	1,8848	18,4	104,14	1,9105	24,4	105,49
1,8214	0,6	100,13	1,8447	6,6	101,48	1,8646	12,6	102,83	1,8857	18,6	104,18	1,9112	24,6	105,53
1,8222	0,8	100,18	1,8454	6,8	101,53	1,8653	12,8	102,88	1,8866	18,8	104,23	1,9118	24,8	105,58
1,8230	1,0	100,22	1,8462	7,0	101,58	1,8660	13,0	102,93	1,8875	19,0	104,27	1,9125	25,0	105,63
1,8238	1,2	100,27	1,8469	7,2	101,62	1,8666	13,2	102,97	1,8884	19,2	104,32	1,9132	25,2	105,67
1,8246	1,4	100,31	1,8476	7,4	101,66	1,8673	13,4	103,02	1,8893	19,4	104,36	1,9139	25,4	105,71
1,8254	1,6	100,36	1,8484	7,6	101,71	1,8679	13,6	103,06	1,8901	19,6	104,41	1,9145	25,6	105,76
1,8262	1,8	100,40	1,8491	7,8	101,75	1,8686	13,8	103,10	1,8910	19,8	104,45	1,9152	25,8	105,80
1,8270	2,0	100,45	1,8498	8,0	101,80	1,8692	14,0	103,15	1,8919	20,0	104,50	1,9158	26,0	105,85
1,8280	2,2	100,49	1,8505	8,2	101,84	1,8698	14,2	103,19	1,8929	20,2	104,54	1,9165	26,2	105,89
1,8290	2,4	100,54	1,8511	8,4	101,89	1,8705	14,4	103,24	1,8939	20,4	104,59	1,9171	26,4	105,94
1,8300	2,6	100,58	1,8518	8,6	101,93	1,8711	14,6	103,28	1,8950	20,6	104,63	1,9177	26,6	105,98
1,8310	2,8	100,63	1,8525	8,8	101,98	1,8718	14,8	103,33	1,8960	20,8	104,68	1,9183	26,8	106,03
1,8320	3,0	100,67	1,8532	9,0	102,03	1,8724	15,0	103,38	1,8970	21,0	104,72	1,9189	27,0	106,08
1,8328	3,2	100,72	1,8538	9,2	102,07	1,8730	15,2	103,42	1,8980	21,2	104,77	1,9196	27,2	106,12
1,8336	3,4	100,76	1,8545	9,4	102,11	1,8737	15,4	103,46	1,8990	21,4	104,81	1,9202	27,4	106,16
1,8344	3,6	100,81	1,8551	9,6	102,16	1,8743	15,6	103,51	1,9000	21,6	104,86	1,9208	27,6	106,21
1,8352	3,8	100,85	1,8558	9,8	102,20	1,8750	15,8	103,55	1,9010	21,8	104,90	1,9214	27,8	106,25
1,8360	4,0	100,90	1,8565	10,0	102,25	1,8756	16,0	103,60	1,9020	22,0	104,95	1,9220	28,0	106,30
1,8368	4,2	100,94	1,8571	10,2	102,29	1,8763	16,2	103,64	1,9027	22,2	104,99	1,9226	28,2	106,34
1,8376	4,4	100,99	1,8578	10,4	102,34	1,8771	16,4	103,69	1,9034	22,4	105,04	1,9232	28,4	106,39
1,8383	4,6	101,03	1,8584	10,6	102,38	1,8779	16,6	103,73	1,9042	22,6	105,08	1,9238	28,6	106,43
1,8389	4,8	101,08	1,8590	10,8	102,43	1,8786	16,8	103,78	1,9049	22,8	105,13	1,9244	28,8	106,48
1,8395	5,0	101,12	1,8596	11,0	102,48	1,8793	17,0	103,83	1,9056	23,0	105,18	1,9250	29,0	106,53
1,8401	5,2	101,17	1,8602	11,2	102,52	1,8800	17,2	103,87	1,9063	23,2	105,22	1,9256	29,2	106,57
1,8407	5,4	101,21	1,8609	11,4	102,56	1,8808	17,4	103,91	1,9070	23,4	105,26	1,9262	29,4	106,61
1,8413	5,6	101,26	1,8615	11,6	102,61	1,8816	17,6	103,96	1,9078	23,6	105,31	1,9268	29,6	106,66
1,8419	5,8	101,30	1,8621	11,8	102,65	1,8823	17,8	104,00	1,9084	23,8	105,35	1,9274	29,8	106,70
												1,9280	30,0	106,75

auch fixe Bestandteile in mehr als Spuren vor. Diese muß man also bestimmen und von dem Wasser abziehen, weil sonst der Gehalt an freiem SO_3 zu niedrig erscheinen würde.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure oder Anhydrid wird folgendermaßen ausgeführt.

Das Oleum wird häufig abgewogen in gewogenen, dünnwandigen Kugelröhren, von ca. 20 mm Durchmesser die nach beiden Seiten in lange, capillare Spitzen auslaufen. Man saugt 3—5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine solche Kugelröhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hilfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, und durch den ein dichtschließender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein teilweises Vakuum her, schließt den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eines der capillaren Enden der Wiegekugel und läßt nun durch Öffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten.

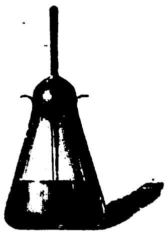


Fig. 22.
Oleumanalyse.

Nach dem Reinigen schmilzt man eines der capillaren Enden zu (Verdampfen von SO_3 oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere Capillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem Maße statt) und wägt, am besten auf einem Platintiegelchen, das zwei Einschnitte hat, in welchen die Enden der Kugelröhre lagern; bei zufälligem Zerbrechen der Kugel ergießt sich dann die Säure in den Tiegel statt auf die Wage.

Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyerkolben (Fig. 22) gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird, und in dem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief eintaucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_3 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre durch Auftropfen von Wasser in das obere Capillarrohr nach und spült schließlich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und je 50 ccm zur Titrierung verwendet. Diese erfolgt mit $n/_5$-Natronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Methylorange als Indicator (nicht mit Lackmus; vgl. S. 873). Von der gefundenen Acidität wird die von SO_2 herrührende abgezogen (s. S. 873).

Clar und Gaier wägen das Anhydrid (Oleum) in 58 mm hohen und 17 mm weiten Glasfläschchen (Fig. 23) ab, welche einen hohen, eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten Stöpsel tragen, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschließende Öffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man bringt in dieses Fläschchen 2—3 g des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt

schnell den Stopfen auf, wägt, befestigt den Kopf des Stopfens durch Umlegen eines starken Platindrahtes um dessen Einschnürung und läßt nun das Fläschchen in umgekehrter Stellung, also mit nach unten gerichteter Mündung, in einen geneigt gehaltenen Kolben von ungefähr 2 l Inhalt gleiten, welcher etwa 500 ccm Wasser von 50—60° enthält, worauf man den wieder aufrecht gestellten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Um einem möglichen Herausfallen des Stopfens vorzubeugen, kann man ihn vorher mit dünnem Platindraht an den Flaschenhals festbinden.

Bei passender Beschwerung nimmt das Fläschchen mit nach unten gerichtetem Kopfe eine schräge Lage im Wasser an, was für den Verlauf der nachfolgenden Reaktion am günstigsten ist. Anfänglich entweicht ein Teil der durch die Wärme des Wassers ausgedehnten Luft aus dem Fläschchen, später dringt Wasser in dasselbe ein und bewirkt ohne besonders heftige Reaktion die Verdünnung seines Inhalts. Durch Abkühlen des Kolbens von außen läßt sich die Prozedur beschleunigen; Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung ist zu vermeiden. Zuletzt wird das Fläschchen außen und innen mit Wasser abgespült, die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l verdünnt und je 100 ccm derselben mit $n/_5$-Natron und Methylorange als Indicator titriert.

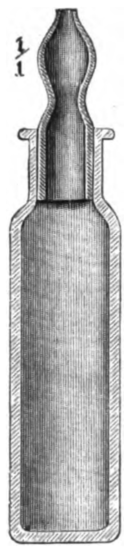


Fig. 23. Wägefläschchen.

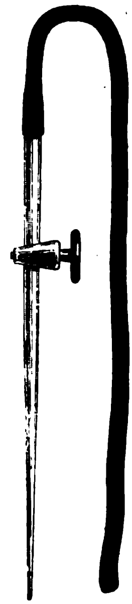


Fig. 24. Hahnröhre.

Sehr bequem zum Abwägen der rauchenden Schwefelsäure oder des geschmolzenen Anhydrids ist die von Cl. Winkler empfohlene gläserne Hahnröhre (Fig. 24). Die konische Verjüngung des zur Capillare ausgezogenen längeren Rohrendes muß eine recht gleichmäßige, der Schluß des Hahnes, welcher nicht gefettet werden darf, ein ganz dichter sein. Der längere Teil der Röhre wird durch Ansaugen bis zur Hälfte, höchstens bis zu zwei Dritteln, mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, der Hahn hierauf geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so daß ihr Inhalt nach dem Hahnschlüssel hinfließt. Hierauf nimmt man die Säuberung der Spitze durch sorgfältiges Abwischen mit Papier vor und wägt die Röhre in horizontaler Lage. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten. Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in ein Becherglas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet, und bewirkt den Ausfluß der Säure höchst allmählich, am besten unter Regulierung durch einen aufgesetzten Schraubenquetschhahn. Gilt es, sehr hochgrädige Säure oder reines Anhydrid (welches sich lange flüssig hält) zu verdünnen, so läßt man den Röhreninhalt in eine Schicht grob ge-

stoßenen, krystallisierten und völlig neutralen Glaubersalzes ausfließen, wobei dessen Krystallwassergehalt die Verdünnung ruhig und gefahrlos bewirkt (vgl. jedoch a. f. S.). Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einen Tropfen Wasser, läßt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Das Glaubersalz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette herausgehobener Teil titriert.

Für alle Zwecke, wo Flüssigkeiten mit größerer Dampfspannung der Analyse zugeführt werden sollen, empfiehlt sich die Anwendung der Säurepipette von Berl (Chem. Ztg. 34, 428; 1910).

Bei Stellung 1 des 120°-Bohrungshahnes (Fig. 25) wird durch Ansaugen bei *A* mittels eines Gummischlauches, in *B* ein Vakuum erzeugt. Der Hahn wird vorübergehend in Stellung 2 gedreht, dann bei abgenommener Verschlußkappe *V* das Röhrchen in die zu analysierende Säure eingesenkt und durch Drehen des Hahnes in Stellung 3 mit Hilfe des Vakuums der Kugel *K* Säure in *P* eingesaugt. Man reinigt das Ablaufröhrchen, nachdem man bei Stellung 5 die im Röhrchen befindliche Säure hat ablaufen gelassen, setzt die Verschlußkappe *V* an, hebt noch vorhandenes Vakuum in *K* durch eine Umdrehung des Glashahnes auf und wägt bei Stellung 4 des Hahnes. Bei abgenommener Verschlußkappe *V* führt man nun die Spitze des Ablaufrohres in ein ziemlich weites, rechtwinklig gebogenes, oben trockenes Glasrohr, das in seinem unteren Ende in ein mit destilliertem Wasser beschicktes Becherglas eintaucht, ein, neigt bei Stellung 5 des Hahnes die Säurepipette, so daß die erforderliche Menge Säure in das Einlaufrohr abfließt. Man steckt die Verschlußkappe wieder an, treibt das durch Capillarität im Auslauf festsitzende Tröpfchen in die kleine Erweiterung und wägt zurück. Man titriert nun mit Lauge ungefähr aus, wobei ein kleiner Überschuß nicht schadet, spült das Einlaufrohr innen und außen gut ab und titriert bis zum genauen Umschlag. Die Säurepipette wird nicht mit Wasser ausgespült und ist sofort für einen nächsten Versuch bereit.

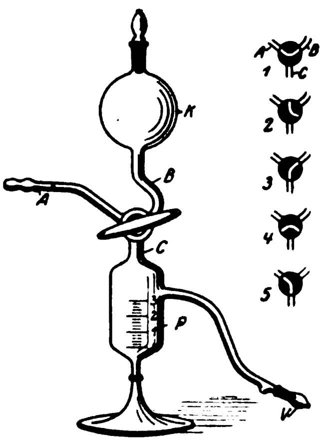


Fig. 25. Säurepipette nach Berl.

Die Kugelhahnpipette von Lunge und Rey, Fig. 26, ist in der Industrie vielfach verbreitet. Sie ist wesentlich schwerer als die Berlsche Säurepipette und gibt bei Flüssigkeiten mit großer Dampfspannung Anlaß zu starkem Abtropfen ins Schutzrohr, was bei der Säurepipette vermieden erscheint. Die Hähne *a* und *c* müssen auch ohne Einfetten dicht schließen. Man schließt *c*, öffnet *a*, saugt bei *d* (am besten mit Hilfe eines Gummischlauches) und schließt während des Saugens *a*, so daß in *b* eine Luftverdünnung entsteht. Nun taucht man *e* in die

Säure ein und öffnet *c*, aber nicht *a*, worauf die Säure in der Pipette aufsteigt; sie darf jedoch nicht bis *c* steigen. Die Dämpfe werden in *b* zurückgehalten. Man schließt *c*, reinigt *e* auswendig, steckt die Pipette in das Schutzrohr *f* und wägt. (Bei stark rauchender Salpetersäure u. dgl. kann während des Wägens ein Tröpfchen aus der Spitze von *e* austreten. In solchen Fällen ist es besser, von vornherein etwas Wasser in *f* mitzuwägen, wobei aber die leere Pipette noch nicht in *f* eingeführt sein darf, damit ihre Spitze nicht benetzt wird.) Dann nimmt man sie aus *f* heraus, steckt *e* in Wasser, läßt durch Öffnen von *c* den Inhalt langsam auslaufen, spritzt durch *d* und *a* etwas Wasser in *b* ein, läßt etwas stehen und spült vollständig nach. Wenn man nur 0,5—1 g Säure abgewogen hat, titriert man lieber direkt; die Resultate fallen dann genauer als beim Verdünnen auf größeres Volumen und Herauspipettieren aus. Bei größeren Mengen verdünnt man auf ein bestimmtes Volumen und pipettiert einen Teil zur Analyse heraus.



Fig. 26. Kugelhahnpipette von Lunge und Rey.

Hoel (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 785; 1907) wägt die rauchende Säure in einem engen Wägeglas ab; das Gläschen wird umgekehrt in eine mit Wasser beschickte Porzellanschale gehalten und der vollständig in Wasser untergetauchte Glasstopfen mit einer gläsernen Pinzette geöffnet. Diese stellt man sich aus zwei auf einer Seite zugeschmolzenen Glasrohren her, die durch ein Stück Stahldraht verbunden werden, das man in die nicht zugeschmolzenen, aber mit Siegellack gefüllten Glasenden einführt.

Stärkstes (über 70%iges) Oleum kann man nicht direkt in Wasser einlaufen lassen, ohne Verlust zu erleiden. Man wägt solches Oleum in Glaskügelchen wie oben ab, schmilzt beide Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschließt

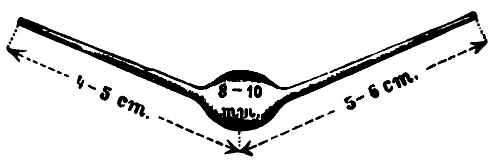


Fig. 27. Wägeröhrchen.

diese mit einem dicht schließenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, läßt etwas stehen und titriert. (Das (S. 870) vorgeschriebene Auslaufenlassen in gepulvertes Glaubersalz gibt nicht ganz genaue Resultate, weil der Umschlag der Farbe des Indicators dabei nicht scharf ist.)

Rosenlecher (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 209; 1898) beschreibt ganz eingehend die in Freiberg für die Betriebskontrolle angewendete Methode. Man stellt sich Wägeröhrchen von der in Fig. 27 gezeigten

Gestalt aus einer 5—6 mm weiten Glasröhre dar, gleich eine größere Anzahl auf einmal, wobei die auf der Figur angegebenen Dimensionen einzuhalten sind. Die Enden der Capillaren werden vor einer kleinen Spiritusflamme auf $^1/_2$ mm, bei ganz starkem Oleum und Anhydrid auf $^1/_4$ mm Öffnung verengt. Die Füllung erfolgt durch Ansaugen vermittels eines über die kürzere Capillare gezogenen capillaren Gummischlauches, eventuell unter Einschiebung eines mit Krystallsoda gefüllten Reagierzylinders. Man saugt, bis die Flüssigkeit in die Kugel zu steigen beginnt, die schweren Anhydriddämpfe aber noch nicht bis in den kurzen Schenkel gelangt sind. Nun dreht man das Kugelröhrchen so, daß die Schenkel nach oben stehen, bringt durch sanftes Aufklopfen die Flüssigkeit größtenteils in die Kugel, wischt gründlich mit Filtrierpapier ab und legt die gefüllten Röhrchen der Reihe nach quer über eine mit numerierten Ausschnitten versehene Pappschachtel. Die Abwägung erfolgt auf einem Platintiegel (S. 868) oder auf einem dazu angefertigten Gestell aus Messingdraht. Bei der angegebenen Weite der Capillaren ist eine Wasseranziehung oder Verdunstung während der Zeit der Vorbereitung und des Wägens selbst bei reinem Anhydrid nicht zu befürchten; doch darf man natürlich die Röhrchen weder vor noch nach dem Wägen direkt mit den Fingern angreifen, um sie nicht zu erwärmen. Die Überführung in wässerige Lösung erfolgt durch Einführung in mit 20—30 ccm Wasser von Zimmertemperatur und dem Indicator beschickte Flaschen in der Art, daß das Oleum nicht ausfließen kann, Aufsetzen des Glasstöpsels, der vom Wasser benetzt sein muß, und in horizontaler Lage der Flasche, wobei der Indicator seine Farbe noch behalten soll, festes Eindrücken des Stöpsels und Schütteln der Flasche bis zu völliger Zertrümmerung des Röhrchens und Verschwinden der weißen Dämpfe, worauf man durch den Flaschenhals selbst titriert. Selbst bei schnellem Arbeiten betragen die Differenzen selten mehr als 0,15 $^0/_0$ (was sich augenscheinlich auf den Gesamtsäuregehalt, nicht auf das freie SO_3 bezieht).

Dobriner und Schranz (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 453; 1896) lösen 6—8 g in einer Röhre eingeschmolzenes Oleum durch Zertrümmern der Röhre in ca. 150 ccm Wasser in einer verschlossenen Literflasche und fügen eine solche Menge abgewogenes, chemisch reines und trockenes Natriumcarbonat hinzu, daß nur noch 3—4 ccm Normallauge zum Rücktitrieren erforderlich sind. Hierdurch werden die Fehler der Titerstellung, der Bürette usw. auf einen verschwindend kleinen Betrag gebracht.

Wie schon erwähnt (S. 868), muß man von der durch Titration ermittelten Acidität dasjenige abziehen, was auf Rechnung von schwefliger Säure kommt, die kaum je in käuflichem Oleum fehlt. Lunge hat (Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 221; 1895) folgenden hierbei zu beachtenden Umstand hervorgehoben: Man bestimmt die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesamtacidität in Abzug. Aber hier kann leicht ein Fehler unterlaufen, wenn man nämlich nicht berücksichtigt, daß beim Titrieren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indicators unter ganz ver-

schiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphthalein tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 Mol. NaOH kommen, also Na_2SO_3 entstanden ist; bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol. NaOH verbraucht ist, also $NaHSO_3$ entstanden ist. Lackmus kann man für SO_2 gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden (vgl. S. 107).

Es ist aus diesem Grunde nicht tunlich, die rauchende Schwefelsäure mit Lackmus zu titrieren, weil man dann gar nicht weiß, wieviel man für SO_2 in Abzug bringen soll. Da auch Phenolphthalein wegen des unvermeidlichen Kohlensäuregehalts der Natronlauge (Ammoniak fällt ja hier als Titrierflüssigkeit außer Betracht) kein guter Indicator für diesen Fall ist, so wird man jedenfalls beim Methylorange bleiben müssen, muß aber dann bedenken, daß 1 ccm Normalnatron (0,0400 g NaOH), das $^1/_2$ Mol. SO_3 (0,04003 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,06406 g SO_2) neutralisiert. Man darf also für jedes verbrauchte Kubikzentimeter der $^1/_{10}$-Jodlösung nicht, dem Äquivalentverhältnisse nach, je 0,1 ccm Normalnatron, sondern nur 0,05 ccm Normalnatron oder 0,1 ccm $n/_2$-Natron usw., von dem Gesamttiter in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr großen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebensoviel mehr Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444 (log = 0,64777) mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

In einem konkreten, von Lunge a. a. O. aus der Praxis entnommenen Beispiele war durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure ein Irrtum von $8^1/_4$% freiem SO_3 zum Nachteile der Fabrik vorgekommen — allerdings ein ganz extremer Fall.

Genau dieselbe Rücksicht muß man natürlich nehmen, wenn man, statt das Wasser mit 4,444 zu multiplizieren, um das dadurch gebundene SO_3 zu finden, die Tabelle S. 874 anwendet, die freilich im vorliegenden Falle keine Zeitersparnis bei der Rechnung gewährt. Man muß nämlich den ersten Teil der Rechnung ganz wie oben ausführen, also die vorhandenen Mengen von Gesamt-SO_3, SO_2 und H_2O ermitteln. Die SO_2 muß aber doch außer Spiel bleiben und darf nicht etwa durch unrichtige Anwendung der Tabelle so verrechnet werden, als ob sie Wasser wäre.

An Stelle der Jodbestimmungsmethode kann zur Ermittlung des Schwefligsäuregehaltes die Quecksilberchlorid- oder die Wasserstoffsuperoxydmethode angewendet werden. Ist der Alkaliverbrauch in Kubikzentimeter Normalnatron bis zum ersten Methylorangeumschlag a ccm, der neuerliche Alkaliverbrauch nach Zusatz von Quecksilberchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd b ccm Normalnatron, dann ergibt sich der Gehalt an H_2SO_4 aus 0,04904 (a—b) g, an SO_3 aus 0,04003 (a—b) g und der Gehalt an SO_2 aus 0,06406 b g SO_2 (vgl. S. 103 u. 768).

Im obigen ist wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der 4,444fache Betrag derselben an SO_3 zu wenig gefunden wird.

Die Resultate der Titrierung werden zuerst auf Prozente von Gesamt-SO_3 (mit oder ohne Wasser) berechnet, wobei jedes Kubikzentimeter Normalnatronlauge 0,04003 g (log = 0,60239 − 2) SO_3 anzeigt; das Verhältnis zwischen freier Säure SO_3 und dem vorhandenen H_2SO_4 kann dann aus folgender von Knietsch (Ber. 34, 4114; 1901) berechneter Tabelle entnommen werden. Man kann sich auch der allgemeinen Formel

$$SO_3 = S - 4{,}444\ (100 - S)$$

bedienen, in welcher SO_3 das freie Schwefeltrioxyd und S das durch Titrierung gefundene Gesamt-SO_3 bedeutet.

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamtem SO_3.

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81,63	0,0	84,7	16,7	87,8	33,6	90,9	50,5	94,0	67,3	97,0	83,7
81,7	0,4	84,8	17,2	87,9	34,1	91,0	51,0	94,1	67,9	97,1	84,2
81,8	0,9	84,9	17,8	88,0	34,7	91,1	51,6	94,2	68,4	97,2	84,8
81,9	1,5	85,0	18,3	88,1	35,2	91,2	52,1	94,3	69,0	97,3	85,3
82,0	2,0	85,1	18,9	88,2	35,8	91,3	52,6	94,4	69,5	97,4	85,8
82,1	2,6	85,2	19,4	88,3	36,3	91,4	53,2	94,5	70,1	97,5	86,4
82,2	3,1	85,3	20,0	88,4	36,8	91,5	53,7	94,6	70,6	97,6	86,9
82,3	3,6	85,4	20,5	88,5	37,4	91,6	54,3	94,7	71,2	97,7	87,5
82,4	4,2	85,5	21,0	88,6	37,9	91,7	54,8	94,8	71,7	97,8	88,0
82,5	4,7	85,6	21,6	88,7	38,5	91,8	55,4	94,9	72,2	97,9	88,6
82,6	5,3	85,7	22,2	88,8	39,0	91,9	55,9	95,0	72,8	98,0	89,1
82,7	5,8	85,8	22,7	88,9	39,6	92,0	56,4	95,1	73,3	98,1	89,7
82,8	6,4	85,9	23,2	89,0	40,1	92,1	57,0	95,2	73,9	98,2	90,2
82,9	6,9	86,0	23,8	89,1	40,6	92,2	57,5	95,3	74,4	98,3	90,7
83,0	7,5	86,1	24,3	89,2	41,2	92,3	58,1	95,4	75,0	98,4	91,3
83,1	8,0	86,2	24,9	89,3	41,7	92,4	58,6	95,5	75,5	98,5	91,8
83,2	8,5	86,3	25,4	89,4	42,3	92,5	59,2	95,6	76,1	98,6	92,4
83,3	9,1	86,4	26,0	89,5	42,8	92,6	59,7	95,7	76,6	98,7	92,9
83,4	9,6	86,5	26,5	89,6	43,4	92,7	60,3	95,8	77,1	98,8	93,5
83,5	10,2	86,6	27,0	89,7	43,9	92,8	60,8	95,9	77,7	98,9	94,0
83,6	10,7	86,7	27,6	89,8	44,5	92,9	61,3	96,0	78,3	99,0	94,6
83,7	11,3	86,8	28,1	89,9	45,0	93,0	61,9	96,1	78,8	99,1	95,1
83,8	11,8	86,9	28,7	90,0	45,6	93,1	62,4	96,2	79,3	99,2	95,6
83,9	12,3	87,0	29,2	90,1	46,1	93,2	63,0	96,3	79,9	99,3	96,2
84,0	12,9	87,1	29,8	90,2	46,6	93,3	63,5	96,4	80,4	99,4	96,7
84,1	13,4	87,2	30,3	90,3	47,2	93,4	64,1	96,5	81,0	99,5	97,3
84,2	14,0	87,3	30,9	90,4	47,7	93,5	64,6	96,6	81,5	99,6	97,8
84,3	14,5	87,4	31,4	90,5	48,3	93,6	65,2	96,7	82,0	99,7	98,4
84,4	15,1	87,5	31,9	90,6	48,8	93,7	65,7	96,8	82,6	99,8	98,9
84,5	15,6	87,6	32,5	90,7	49,4	93,8	66,2	96,9	83,1	99,9	99,5
84,6	16,2	87,7	33,0	90,8	49,9	93,9	66,8				

Grünhut (Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 167; 1899) gibt folgende Tabelle, durch die man sofort Hundertstel Prozente ablesen kann. Die linke Hälfte zeigt die Mengen von Trioxyd, die den gefundenen ganzen Prozenten H_2SO_4 entsprechen. Für 106 % H_2SO_4 sucht man z. B. die Stelle, welche im Kreuzungspunkte der Vertikalspalte 10 und der Horizontalspalte 6 entspricht = 26,664 %. Der rechten Hälfte entnimmt man die Werte für die Dezimalstellen. Man sucht in der Vertikalspalte * die erste Dezimale und geht horizontal nach rechts, bis man an die Spalte gelangt, die oben mit der zweiten Dezimale überschrieben ist. So findet man z. B. für 0,78 % H_2SO_4 den Wert 3,466. Man addiert nun die Prozente für die Ganzen und die Dezimalen. Hatte man also bei der Titration 106,78 % H_2SO_4 gefunden, so bekommt man dafür 26,664 + 3,466 = 30,13 % als Prozentgehalt des Oleums an Trioxyd. Selbstverständlich berücksichtigt man dabei nach S. 872 und 873 das SO_2 und den festen Abdampfrückstand.

Tabelle zur Ermittlung des Schwefeltrioxydgehaltes im Oleum aus der als H_2SO_4 berechneten Gesamt-Acidität.

Ganze			*	Hundertstel									
10	11	12		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	44,440	88,880	0	0	0,044	0,089	0,133	0,178	0,222	0,267	0,311	0,356	0,400
4,444	48,884	93,324	1	0,444	0,489	0,533	0,578	0,622	0,667	0,711	0,755	0,800	0,844
8,888	53,328	97,768	2	0,889	0,933	0,978	1,022	1,067	1,111	1,556	1,200	1,244	1,289
13,332	57,772	—	3	1,333	1,378	1,422	1,466	1,511	1,555	1,600	1,644	1,688	1,733
17,776	62,216	—	4	1,778	1,822	1,866	1,911	1,955	2,000	2,044	2,088	2,133	2,177
22,220	66,660	—	5	2,222	2,266	2,311	2,355	2,400	2,444	2,488	2,533	2,577	2,622
26,664	71,104	—	6	2,666	2,711	2,755	2,800	2,844	2,888	2,933	2,977	3,022	3,066
31,108	75,548	—	7	3,111	3,155	3,200	3,244	3,288	3,333	3,377	3,422	3,466	3,510
35,552	79,992	—	8	3,555	3,600	3,644	3,688	3,733	3,777	3,822	3,866	3,910	3,955
39,996	84,436	—	9	4,000	4,044	4,088	4,133	4,177	4,222	4,266	4,310	4,355	4,400

Setlik (Chem. Ztg. 13, 1670; 1889) beschreibt eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure. Sie stützt sich auf die bekannte Eigenschaft des Oleums, an der Luft zu rauchen, bis alles SO_3 in Schwefelsäuremonohydrat verwandelt ist. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man wägt wenigstens 50 g (um die Rechnung abzukürzen, am besten 100 g) von dem betreffenden Muster auf einer gewöhnlichen Wage (Empfindlichkeit 0,1 g) in einem langhalsigen, 130 bis 200 ccm fassenden Kolben und läßt destilliertes Wasser aus einer gut ausgezogenen, in $^1/_{10}$ ccm geteilten Hahnbürette langsam tropfenweise zufließen. Da die Reaktion immerhin sehr heftig ist, so muß man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der ins Oleum gefallene Tropfen sehr stark und bildet dicke Nebel; nach und nach wird die Reaktion ruhiger und die Nebel geringer. Gegen Ende der Reaktion muß man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbiert ist. Wenn sich an der Oberfläche

der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet.

Die Berechnung der Analyse ist sehr einfach: 9 ccm H_2O sättigten 40 SO_3, also 100 ccm H_2O entsprechen 444 SO_3. Hat man beispielsweise 100 g Oleum genommen und 6 ccm Wasser verbraucht, so enthält das Muster 26,64 % freies SO_3. Man kann sich leicht eine Tafel herstellen, die gleich den Gehalt an SO_3 angibt:

Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO	Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO_3
0,1	0,444	1,1	4,888
0,2	0,888	1,2	5,333
0,3	1,333	1,3	5,778
0,4	1,778	1,4	6,222
0,5	2,222	1,5	6,666
0,6	2,666	1,6	7,110
0,7	3,111	1,7	7,545
0,8	3,555	1,8	7,999
0,9	4,000	1,9	8,444
1,0	4,444	2,0	8,888

Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35 % SO_3 enthaltendes Oleum der heftigen Reaktion wegen nicht gut direkt titriert werden kann. Zweckmäßiger verdünnt man dann das Muster durch Zusatz von Schwefelsäuremonohydrat zuerst auf 30—35 %. Natürlich muß das Monohydrat sorgfältig bereitet sein und in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden. Die Methode ist als Betriebsmethode zu empfehlen und gibt rasch brauchbare Werte, besonders dann, wenn das Oleum durch schweflige oder arsenige Säure, Eisensulfat oder andere Körper verunreinigt ist (s. hierzu Parker, Chem. Zentralbl. **1917**, II, 645).

Auf einigermaßen ähnlichem Prinzipe beruht die Methode von Rabe (Chem. Ztg. 25, 345; 1901), doch operiert dieser zur Beseitigung des Rauchens nicht mit Wasser, sondern mit starker (95 %iger) Schwefelsäure von ganz bestimmtem Gehalte, was freilich die Methode nur komplizierter und in der Ausübung weniger sicher macht (vgl. darüber Lunges „Sodaindustrie", 4. Aufl. I, 393). Beide Methoden sind nur für Betriebsproben, nicht für den Verkauf brauchbar.

Als Betriebsmethode bei der Herstellung von Oleum kann mit Erfolg die Gehaltsbestimmung durch Ermittlung des elektrischen Leitvermögens erfolgen (s. hierzu Bishop, D.R.P. 216397, bei Samter, Analytische Schnellmethoden S. 32). Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Vergleich des Leitvermögens einer bekannten, in einer zugeschmolzenen Röhre befindlichen, rauchenden Säure mit der zu untersuchenden mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke (vgl. S. 172). Da die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens sehr genau ist, kann z. B. 30 %iges Oleum mit einer Genauigkeit von 0,01 % des Gesamt-SO_3-Gehaltes analysiert werden. (Über die Leitfähigkeit von SO_3-Wassermischungen s. a. Knietsch, Ber. 34, 4106; 1901.)

Eine calorimetrische Methode ist von Howard (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 3; 1910; s. a. Richmond und Merreywether, Chem. Zentralbl. **1917**, II, 771) angegeben worden. Man gibt hiernach so viel Schwefelsäure von 92 % zu dem zu bestimmenden Oleum in einem Dewargefäß hinzu, daß sich nach dem Mischen ungefähr Monohydrat bildet. Die Temperaturerhöhung wird mit einem genauen (am besten Beckmannschen) Thermometer abgelesen. Bei der Analyse von 20—25 %igem Oleum verwendet man von diesem und von der 92 %igen Säure je 100 g. Jedes Prozent freies SO_3 entspricht dann einer Temperaturerhöhung von über 3°, so daß bei Benützung von in halbe Grade eingeteilten Thermometern 0,15 %, bei in Zehntelgraden eingeteilten 0,03 % freies SO_3 ablesbar sind. Hat die rauchende Schwefelsäure die Temperatur a, die 92 %ige H_2SO_4 die Temperatur b und ist die Mischungstemperatur nach dem Schütteln c, dann ist die Temperatursteigerung gegeben durch $c - \frac{a+b}{2}$. Zweckmäßig eicht man das Dewar-Gefäß mit Säuren von bekanntem Gehalte. Die Bestimmung läßt sich in 3—4 Minuten ausführen und ist auch für die Analyse von nicht rauchenden Säuren verwendbar, indem die zu untersuchende 94 bis 100 %ige H_2SO_4 mit Oleum von 24—25 % freiem SO_3 zur Mischung gebracht wird.

Curtis und Miles (Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 63) empfehlen statt 200 ccm 400 ccm für jeden Versuch zu nehmen. Die Gemische sollen rauchen. Bei Schwefelsäuren von 88—96 % mischt man 100 ccm dieser Säuren mit 300 ccm Oleum (20—25 %ig), bei stärkeren Säuren werden gleiche Volumina abgemischt.

Chlorsulfonsäure (kurz „Chlorsulfon") [1]).

Ca. 1 g des Chlorsulfons wird in einem kleinen Glaskügelchen mit ausgezogener Capillare in der Weise abgewogen, daß man zunächst das Gewicht des Glaskügelchens, welches man vorsichtshalber in einem Platin- oder Porzellantiegel auf die Wagschale setzt, bestimmt. Darauf erhitzt man das Glaskügelchen mit ganz kleiner Flamme, wodurch die Luft ausgetrieben wird und taucht jetzt die Öffnung in das zu untersuchende Chlorsulfon. Beim Abkühlen wird dann ein bestimmtes Quantum Chlorsulfon in das Kügelchen eingesaugt. Dann entfernt man das Kügelchen aus dem Chlorsulfon, reinigt es zunächst soweit als möglich mit Fließpapier und schmilzt es an dem Bogen mit kleiner Flamme ab und zu gleicher Zeit zu. Das abgeschmolzene Stückchen wird darauf an seinem offenen Ende gleichfalls zugeschmolzen. Darauf säubert man nochmals vorsichtig mit weichem Fließpapier und wägt zurück. Das so vorbereitete Kügelchen wird jetzt in einen hohen, starkwandigen Stöpselzylinder von ca. 150 ccm Inhalt mit gut eingeschliffenem Stopfen, in dem sich ca. 100 ccm Wasser befinden, gebracht, der Stopfen aufgesetzt und durch starkes Schütteln das Kügelchen zertrümmert. Man läßt jetzt so lange stehen, bis keinerlei Nebel in dem Zylinder mehr

[1]) Privatmitteilung von Herrn Dr. Rüsberg, Mannheim.

wahrzunehmen sind und spült den Inhalt des Zylinders in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt. Nach dem Auffüllen titriert man in 200 ccm mit $n/_{10}$-Lauge unter Anwendung von Methylrot als Indicator Schwefelsäure und Salzsäure. Weitere 200 ccm versetzt man mit etwas überschüssigem, reinstem kohlensauren Kalk und titriert nach Zusatz von Kaliumchromat als Indicator mit $n/_{10}$-Silbernitrat. Es seien eingewogen a g Chlorsulfon, verbraucht b ccm $n/_{10}$-Lauge und c ccm $n/_{10}$-Silbernitrat. Dann ergibt sich:

$$\% \ HCl = \frac{0{,}9118 \times c}{a}$$

$$\% \ SO_3 = \frac{1{,}00075 \times (b - c)}{a}.$$

Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (Gemengen von Schwefelsäure, Salpetersäure usw.).

Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure werden in den Säurefabriken hergestellt, um sie für Nitrierungszwecke an Teerfarben- und Sprengstoffabriken zu liefern. Andererseits kommen aus solchen Fabriken Abfallsäuren, die neben den ursprünglichen Komponenten (von denen natürlich die Salpetersäure zum großen Teile verschwunden ist) viel salpetrige Säure und organische Bestandteile enthalten. Diejenigen Abfallsäuren, welche große Mengen organischer Bestandteile enthalten und dadurch teerige Beschaffenheit angenommen haben, wie die Reinigungssäuren von der Benzol- und Mineralölfabrikation, werden hier nicht berücksichtigt. Diese letzteren enthalten keine Salpetersäure und können durch Verdünnung ihres „Teers" fast vollständig beraubt werden (er besteht großenteils aus Pyridinbasen, kondensierten Kohlenwasserstoffen usw.).

Die Analyse von Mischsäuren wird in folgender Weise vorgenommen (vgl. Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1681; 1905; Chem.-Ztg. **31**, 485; 1907; Mihr, ebenda **31**, 324, 340; 1907; Berl und von Boltenstern, Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 19; 1921). Vor Beginn der Analyse sind suspendierte Teile (z. B. Nitrocellulosefasern, Trinitrotoluol-Krystalle u. dgl.) zu entfernen.

A. Bestimmung der Gesamtacidität. In einem gemessenen Überschuß von Normallauge läßt man etwa 1,5—2,0 g Mischsäure, abgewogen in einer Säurepipette nach Berl (S. 870) einlaufen und titriert den Überschuß mit Normal-Schwefelsäure und Methylorange zurück. Vorteilhaft titriert man mit Fluorescein als Indicator (auch bei künstlichem Licht, besonders Bogenlicht), wobei natürlich die Normallösungen mit dem gleichen Indicator eingestellt sein müssen.

Verbrauch für 1 g Mischsäure — a ccm $n/_1$-Lauge.

B. Gesamtstickstoffsäuren werden durch das Nitrometer bzw. Gasvolumeter (s. S. 191) oder nach der Methode von Schlösing-Grandeau (S. 783; s. hierzu Wuyts, Chem. Zentralbl. **1916, I**, 1191) bestimmt.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung der Gesamtacidität lassen sich nach Berl und v. Boltenstern die Gesamtstickstoffsäuren nach

Arnd (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 169; 1917; 33, 296; 1920, vgl. S. 779) bestimmen, indem man zu der neutralisierten Lösung (von A) 50 ccm einer Lösung von 20 g krystallisiertes Magnesiumchlorid in 100 g Wasser und 5 g Kupfermagnesiumlegierung gibt, nachdem man vorher mit Wasser auf ca. 400—500 ccm aufgefüllt hat. Der Kolbeninhalt wird abdestilliert, bis das Volumen der Flüssigkeit noch etwa 150—200 ccm beträgt, das Ammoniak in Normalschwefelsäure oder Borsäure (S. 778) aufgefangen und der Überschuß der Schwefelsäure mit Normallauge zurücktitriert, bzw. das Ammoniak mit $n/_1$-HCl neutralisiert.

Erhalten für 1 g Mischsäure = b_1 ccm $n/_1$-Säure für die Ammoniak-Neutralisation oder b ccm NO(0° und 760 mm).

C. Salpetrige Säure und organische Substanz. 1. Bestimmung der salpetrigen Säure und organischen Substanz gemeinsam.

a) Gesamtoxydable organische Substanz und salpetrige Säure wird bestimmt, indem man die Säure in einen Überschuß von $n/_2$-Permanganatlösung einfließen läßt, zum Sieden erhitzt und fünf Minuten darin erhält, hierauf vollständig erkalten läßt und den Permanganatüberschuß nach Zusatz von Kaliumjodid nach Volhard (s. S. 154) mit $n/_2$-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Bei geringen Gehalten arbeitet man mit $n/_{10}$-Lösungen und rechnet auf $n/_2$-Lösung um.

b) Leichtoxydable organische Substanz und salpetrige Säure ermittelt man durch Titration der mit Wasser verdünnten Säure mit Permanganat bei 40—45° nach Lunge (S. 826).

2. Bestimmung der gesamtoxydablen organischen Substanz allein. Man versetzt das Säuregemisch (ca. 5 g) nach erfolgter Verdünnung mit Wasser auf 200 ccm mit etwa 3—5 g chloridfreiem Ammonsulfat, erhitzt zum Sieden und erhält 10 Minuten im Kochen. Hierauf kocht man mit überschüssigem $n/_2$-Permanganat 5 Minuten und titriert nach dem vollständigen Erkalten wie bei C 1a zurück. — (Bei Cellulosenitriersäuren ist die organische Substanz in leicht und schwerer oxydierbarer Form vorhanden. Die leicht oxydable Substanz wird als Oxalsäure $(COOH)_2$, die schwerer oxydable als abgebaute Cellulosesubstanz $(C_6H_{10}O_5)x$ berechnet.)

Aus den Bestimmungen unter C findet man den Permanganatverbrauch für:

salpetrige Säure aus: C 1a—C 2,
leicht oxydable organische Substanz aus: C 2+C 1b—C 1a,
schwer „ „ „ „ C 1a—C 1b.

3. Die salpetrige Säure allein bestimmt Raschig (Ber. 38, 3911; 1905) durch Titration des in Kohlendioxydatmosphäre aus KJ frei gemachten Jods (s. a. Toussaint, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 102; 1921).

D. Berechnung der einzelnen Komponenten. Sind für 1 g Mischsäure gefunden:

Gesamtacidität . . . a ccm $n/_1$-Lauge (nach A).
Gesamtstickstoffsäuren b „ NO (0° und 760 mm) (nach B)
oder b_1 „ $n/_1$-Säure (nach B)

(Hat man die Gesamtstickstoffsäuren mit dem Nitrometer bestimmt, so wird behufs Benutzung der untenstehenden Tabelle die Anzahl der

gefundenen Kubikzentimeter NO (= b) mit 0,04466 (log = 0,64992—2) multipliziert und die gefundene Zahl als b_1 in Rechnung gestellt.)

Gesamtpermanganat-
verbrauch . . . . . c ccm $n/_2$-$KMnO_4$ (nach C 1 a),
davon für leicht oxydable
organische Substanz d_1 „ $n/_2$-$KMnO_4$ (aus C 2+C 1 b—C 1 a),
davon für schwer oxydable
organische Substanz d_2 „ $n/_2$-$KMnO_4$ (aus C 1 a—C 1 b),
für die gesamte organische
Substanz . . . . . $d_1+d_2 = d$ ccm $n/_2$-$KMnO_4$ (nach C 2),

so berechnet man den Gehalt der einzelnen Komponenten nach folgenden Formeln:

Bei Berechnung auf	Prozente				
	H_2SO_4	HNO_3	N_2O_3	$(COOH)_2$	$(C_6H_{10}O_5)_x$
a) H_2SO_4, HNO_3, H_2O	$4{,}904\ (a - b_1)$	$6{,}302 \cdot b_1$	—	—	—
b) H_2SO_4, HNO_3, N_2O_3, H_2O	$4{,}904\ (a - b_1)$	$6{,}302\left(b_1 - \frac{c}{4}\right)$	$0{,}9503 \cdot c$	—	—
c) H_2SO_4, HNO_3, N_2O_3, $C_6H_{10}O_5$, H_2O	$4{,}904\ (a - b_1)$	$6{,}302\left(b_1 - \frac{c-d}{4}\right)$	$0{,}9503 \cdot (c - d)$	—	$0{,}3377 \cdot d$
d) H_2SO_4, HNO_3, N_2O_3, $C_6H_{10}O_5$, $(COOH)_2$, H_2O	$4{,}904\left(a - b_1 - \frac{d_1}{2}\right)$	$6{,}302\left(b_1 - \frac{c-d}{4}\right)$	$0{,}9503\ (c - d)$	$2{,}251 \cdot d_1$	$0{,}3377 \cdot d_2$
Logarithmen der Faktoren	0,69055	0,79948	0,97786 — 1	0,35238	0,52853—1

Den Wassergehalt berechnet man aus der Differenz 100 weniger der Summe der übrigen Komponenten.

Die Berechnung der Analysenwerte erfolgt nur bei Cellulosenitriersäuren nach c oder d, bei allen anderen Misch- oder Abfallsäuren genügt die Berechnung nach a) oder b).

In vielen Säurefabriken wird nach der sog. Griesheimer Abrauchmethode die Zusammensetzung der Misch- und Abfallsäuren bestimmt. Es wird hier nicht der Gehalt des wertvolleren Bestandteils der Mischsäure, der Salpetersäure, direkt, sondern indirekt bestimmt durch Ermittlung der Gesamtacidität, der salpetrigen Säure und der Schwefelsäure durch Abrauchen. Die Salpetersäure ergibt sich dann aus der Differenz der Gesamtacidität und der Summe der ermittelten Bestandteile.

Schwefelsäure (direkte Bestimmung): Man wägt 2—3 g Mischsäure in einer Säurepipette (vgl. bei rauchender Schwefelsäure, S. 868) ab, läßt sie in eine kleine Porzellanschale, mit 25 ccm Wasser gefüllt, laufen und erhitzt $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbad (zur Zerstörung aller Nitrosylschwefelsäure), bis selbst beim Umschwenken kein salpetriger Geruch mehr wahrzunehmen ist. Die Austreibung der Salpetersäure

wird befördert, wenn man hin und wieder vorsichtig auf die Säure bläst, die Schale umschwenkt und das verdampfte Wasser ersetzt, kann aber leicht zu größeren Verlusten Anlaß geben. Nach dem Erkalten titriert man mit Normal- oder $n/_2$-Natron und Methylorange direkt in der Schale, was jetzt nur Schwefelsäure anzeigt.

Die Abrauchmethode gibt keine absolut zuverlässigen Zahlen und ist durchaus nicht anwendbar bei Abfallsäuren, welche, wie z. B. bei der Herstellung von Pikrinsäure, Reste von dieser oder in anderen Fällen Oxalsäure, Zuckersäure oder andere organische Säuren enthalten. Bei Schiedsanalysen ist der Nitrometermethode oder der Berl-Boltensternschen Methode der Vorzug vor der Abrauchmethode zu geben.

Andere Methoden: Busch und Schneider (Zeitschr. f. d. ges. Schießwesen 1, 232; 1906) empfehlen die Nitronmethode (S. 788) zur Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (s. hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1681; 1905). Telle (Chem. Zentralbl. 1906, II, 277) empfiehlt die Wildensteinsche Titrationsmethode (S. 707) zur Bestimmung der Schwefelsäure in der Abfallsäure der Nitrocellulosefabrikation, nach Entfernung der Stickstoffverbindungen durch Erhitzen im Ölbade auf 130° und Zusatz von gesättigter Salmiaklösung. Finch (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7, 113; 1912) titriert mit $n/_{10}$-Barythydrat nach Zusatz eines Wattebausches, erhitzt zum Sieden, filtriert vom $BaSO_4$, erhitzt neuerdings zum Sieden und titriert die in Lösung gegangenen Barytsalze — Bariumnitrat und Bariumnitrit — in der Siedehitze mit genau neutraler $n/_5$-Kaliumchromatlösung. Corvazier (Chem. Zentralbl. 1912, II, 453) bedient sich zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes von Mischsäuren der Methode der elektrischen Leitfähigkeit.

Formeln, betreffend die Herstellung von Mischsäure und Wiederbelebung von Abfallsäure (aufgestellt von Selwig).

1. Herstellung von normaler Mischsäure.

Von der Zusammensetzung: $a\,\%\ H_2SO_4 + b\,\%\ HNO_3 + h\,\%\ H_2O$, aus folgenden Bestandteilen:

Schwefelsäure S . . . . . . enthaltend: $s\,\%\ H_2SO_4$,
Salpetersäure N (stark) . . „ $n\,\%\ HNO_3$,
„ N_1 (schwach) . „ $n_1\,\%\ HNO_3$.

Um 100 Teile Mischsäure herzustellen, nehme man

$$\text{Schwefelsäure S: } 100\,\frac{a}{s} \text{ Teile,}$$

$$\text{Salpetersäure N: } 100\left[\frac{b - n_1\left(1 - \frac{a}{s}\right)}{n - n_1}\right] \text{ Teile,}$$

$$\text{„ } N_1\text{: } 100\left[\frac{n\left(1 - \frac{a}{s}\right) - b}{n - n_1}\right] \text{ Teile.}$$

2. Wiederbelebung gebrauchter Mischsäure.

Zusammensetzung der normalen Mischsäure, wie oben; der gebrauchten Mischsäure $a_1\,\%\,H_2SO_4 + b_1\,\%\,HNO_3 + h_1\,\%\,H_2O$:

a) durch Zusatz von Schwefelsäure S ($s\,\%\,H_2SO_4$ enthaltend), und Salpetersäure N ($n\,\%\,HNO_3$ „).

Man mische zu 100 Teilen gebrauchter Mischsäure U

$$\text{Schwefelsäure S: } 100\left[\frac{a(n-b_1)-a_1(n-b)}{s(n-b)-an}\right] \text{ Teile,}$$

$$\text{und Salpetersäure N: } 100\left[\frac{b(s-a_1)-b_1(s-a)}{s(n-b)-an}\right] \text{ Teile,}$$

wobei man in Summa erhält $100\left[\frac{s(n-b_1)-a_1 n}{s(n-b)-an}\right]$ Teile Mischsäure;

oder um 100 Teile normaler Mischsäure zu erhalten, mische man:

$$\text{Gebrauchte Mischsäure U: } 100\left[\frac{s(n-b)-an}{s(n-b_1)-a_1 n}\right] \text{ Teile,}$$

$$s\,\%\text{ige Schwefelsäure S: } 100\left[\frac{a(n-b_1)-a_1(n-b)}{s(n-b_1)-a_1 n}\right] \text{ Teile,}$$

$$n\,\%\text{ige Salpetersäure N: } 100\left[\frac{b(s-a_1)-b_1(s-a)}{s(n-b_1)-a_1 n}\right] \text{ Teile.}$$

Obige Formeln behalten auch dann ihre Gültigkeit, wenn als Zusatzschwefelsäure rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid verwandt wird.

Man entnimmt aus Tabelle S. 864 und S. 867 die dem Gehalte an freiem SO_3 entsprechende Gehaltzahl an H_2SO_4 (die größer ist als 100) und setzt sie in vorstehende Gleichungen ein.

b) Wiederbelebung durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure von der Zusammensetzung: $a_2\,\%\,H_2SO_4 + b_2\,\%\,HNO_3 + h_2\,\%\,H_2O$. (Säure R.)

Man mische unter allen Umständen, welches auch die Zusammensetzung der gebrauchten Säure U und der Zusatzsäure R sei,

Gebr. Säure U:	100 Teile	oder	Gebr. Säure: $100\left(\frac{h-h_2}{h_1-h_2}\right)$ T.
Zusatzsäure R:	$100\left(\frac{h_1-h}{h-h_2}\right)$ T.	„	Zusatzsäure: $100\left(\frac{h_1-h}{h_1-h_2}\right)$ T.
Summa =	$100\left(\frac{h_1-h_2}{h-h_2}\right)$ T.	oder	Summa = 100 T. Mischsäure.

Bei Anwendung gemischter Zusatzsäure ist Bedingung, daß die Zusammensetzung der gebrauchten Mischsäure annähernd konstant bleibt, wenigstens in bezug auf das Verhältnis zwischen der darin enthaltenen H_2SO_4 und HNO_3, d. h. $\frac{a_1}{b_1}$ = annähernd konstant

In der Zusatzsäure R sind die Größen a_2, b_2, h_2 nicht willkürlich zu nehmen, sondern hängen von der Zusammensetzung der normalen und der gebrauchten Mischsäure ab.

Man erhält eine Zusatzsäure R von richtiger Zusammensetzung, wenn man mischt:

$$\begin{array}{lll} s\,\%\text{ige Schwefelsäure S:} & [a\,(n-b_1)-a_1\,(n-b)] & \text{Teile,} \\ n\,\%\text{ige Salpetersäure N:} & [b\,(s-a_1)-b_1\,(s-a)] & \text{,,} \\ \hline \text{erhaltene Zusatzsäure R:} & [n\,(a-a_1)+s\,(b-b_1)] & \text{Teile} \end{array}$$

oder um 100 Teile von letzterer zu erhalten, mische man:

$$s\,\%\text{ige Schwefelsäure S: } 100\left[\frac{a\,(n-b_1)-a_1\,(n-b)}{n\,(a-a_1)+s\,(b-b_1)}\right]\text{ Teile,}$$

$$n\,\%\text{ige Salpetersäure N: } 100\left[\frac{b\,(s-a_1)-b_1\,(s-a)}{n\,(a-a_1)+s\,(b-b_1)}\right]\text{ Teile.}$$

In 100 Teilen dieser Zusatzsäure sind dann enthalten:

$$s\left[\frac{a\,(n-b_1)-a_1\,(n-b)}{n\,(a-a_1)+s\,(b-b_1)}\right]\text{ Teile } H_2SO_4 = a_2,$$

$$n\left[\frac{b\,(s-a_1)-b_1\,(s-a)}{n\,(a-a_1)+s\,(b-b_1)}\right]\text{ Teile } HNO_3 = b_2,$$

$$[100-(a_2+b_2)]\text{ Teile } H_2O = h_2.$$

Über andere Näherungsformeln vgl. Djeinem (Chem. Zentralbl. 1919, IV, 98).

Weit zweckmäßiger als die zeitraubenden und zu Irrtümern Anlaß gebenden Rechnungsmethoden sind bei den in der Praxis sich wiederholenden Einstellungen der gleichen Mischsäuren die graphischen Methoden. Man vergleiche hierüber Clément und Rivier (Chem. Zentralbl. 1913, I, 1073) und Schwarz (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8, 313; 1913 und besonders Wa. Ostwald, Chem. Ztg. 43, 786; 1919 und 44, 241, 452, 682; 1920). Die graphischen Methoden führen wesentlich rasch und frei von Rechenfehlern zum Ziele und sind den Rechnungsmethoden weit überlegen.

Anhang.

Flußsäurefabrikation[1]).

A. Flußspat.

Für die Flußsäureindustrie handelt es sich meist um Flußspate von höchstem Reinheitsgrad. Sie dürfen nur wenig Kieselsäure enthalten und weisen meistens 97—98 % CaF_2 und darüber auf. Die Analyse dieser Flußspate erstreckt sich daher meistens nur auf die Bestimmung von Kieselsäure, Eisen und Tonerde, Calcium und Fluor. Gelegentlich kommen auch geringe Mengen Schwerspat vor.

1) Nach Mitteilung von Herrn Dr. Rüsberg, Mannheim.

Handelt es sich nicht um die Untersuchung eines für die Säurefabrikation in Betracht kommenden Flußspates, sondern um rohes Material, sog. Grubenförderung, so können noch bestimmt werden organische Substanz, kohlensaurer Kalk und eventuell Gips. Doch handelt es sich hier fast stets um geringe Gehalte.

1. Kieselsäure. 1 g des feinst gepulverten und bei 105° getrockneten Materials wird in einem Platintiegel mit reinster, vollkommen rückstandsfreier Flußsäure übergossen, die Flußsäure auf dem Wasserbade abgeraucht, der Flußsäurezusatz noch einmal wiederholt und nochmals abgeraucht. Dann erhitzt man zunächst mit kleiner Flamme und glüht schließlich nach ca. 5 Minuten. In derselben Weise glüht man 1 g des Materials in einem zweiten Platintiegel. Aus der Gewichtsdifferenz berechnet man die Kieselsäure. Sollte beim Glühen ohne Flußsäurezusatz gleichfalls eine Gewichtsabnahme stattfinden, so muß man diese bei der Berechnung der Kieselsäure entsprechend mit in Rechnung setzen.

2. Eisen und Tonerde, Calcium- und Bariumsulfat: 1 g des feinst gepulverten Materials wird in einer geräumigen Platinschale nach Anfeuchten mit Wasser mit ca. 5 ccm reinster Flußsäure und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Dann dampft man zunächst auf dem Wasserbade ein, bis alle Flußsäure vertrieben ist und raucht darauf die Schwefelsäure vorsichtig ab. Die Schwefelsäure muß vollkommen entfernt sein. Nach dem Erkalten übergießt man den aus Gips bestehenden Rückstand mit 20 ccm Salzsäure (1 : 1) und verdünnt mit siedend heißem Wasser, bis die Schale vollkommen gefüllt ist. Darauf erhitzt man auf dem Wasserbade, indem man den Rückstand von Zeit zu Zeit mit einem abgeschmolzenen Glasstab zerdrückt. Nach einiger Zeit geht der Gips vollkommen in Lösung. Sollte trotzdem die Lösung nur langsam von statten gehen, so gießt man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein quantitatives Filter und übergießt den Rückstand von neuem mit heißem Wasser, dem man etwas verdünnte Salzsäure zusetzt. Schließlich gibt man den ganzen Rest auf das Filter und wäscht reichlich mit siedend heißem Wasser aus. Das Filter wird verascht. Zeigt sich jetzt, daß ein unlöslicher Rückstand geblieben ist, so muß dieser genau untersucht werden. Er kann aus Bariumsulfat, aber auch aus Quarz bestehen. Aus diesem Grunde raucht man noch ein- oder zweimal mit Flußsäure ab. Bleibt jetzt ein Rückstand, so ist es Bariumsulfat, welches man durch Aufschließen mit Kalium-Natriumcarbonat identifizieren kann.

Das Filtrat wird mit Ammoniak in geringem Überschuß bei Siedehitze versetzt. Dabei fallen Eisenoxyd- und Tonerdehydrat aus. Man filtriert und fängt das Filtrat in einem 1-Liter-Kolben auf. Zweckmäßig löst man den Niederschlag auf dem Filter in heißer, verdünnter Salzsäure wieder auf und wiederholt die Ammoniakfällung. Das zweite Filtrat läßt man zu dem ersten laufen. Der aus Eisen- und Tonerdehydrat bestehende Niederschlag wird in bekannter Weise verascht.

Zur Bestimmung des Kalkes wird ein aliquoter Teil des Filtrates in bekannter Weise mit Ammonoxalat gefällt. Den aus Calciumoxalat

bestehenden Niederschlag kann man nun entweder durch Glühen in Calciumoxyd überführen oder mit $n/_{10}$-Permanganatlösung titrieren.

Handelt es sich um eine rasche Calciumbestimmung, so braucht man Eisen und Tonerde nicht zu fällen. Man füllt vielmehr, nachdem man den Gips in Lösung gebracht hat, zu einem Liter auf, fällt in einem aliquoten Teile, etwa 250 ccm, das Calcium mit Ammoniak und Ammonoxalat ohne Rücksicht auf Eisen und Tonerde und titriert das Calciumoxalat, indem man es mitsamt dem Filter in das zur Calciumoxalatfällung benutzte Becherglas gibt, mit heißem Wasser und $20^0/_0$iger Schwefelsäure übergießt, auf ca. 70^0 C erwärmt und Permanganatlösung bis zur Entfärbung zugibt.

3. Fluor (nach der Methode Fresenius-Offermann-Hauffe). Die Methode beruht auf der Zersetzung der Fluor-Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Kieselsäure, wobei sich SiF_4 bildet, das sich mit Wasser unter Bildung von H_2SiF_6 zerlegt, welche durch Lauge bestimmt wird.

Der verwendete Apparat besteht aus im Folgenden beschriebenen Teilen: Einen Luftgasometer, dessen Luftinhalt durch folgende Reinigungsapparate geschickt wird: Eine Waschflasche, welche mit Kaliumpermanganat beschickt ist, eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, dann ein Waschturm mit gekörntem Natronkalk und ein Waschturm mit geschmolzenem stückigem Chlorcalcium. An diese Reinigungs-Apparate ist ein 300—400 ccm fassender Zersetzungskolben angeschlossen, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, in welchem sich ein Scheidetrichter mit langem Glasrohr und zwei rechtwinkelig gebogenen Glasröhren befinden. Durch die lange Röhre tritt der getrocknete und gereinigte Luftstrom ein, durch die kürzere entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium. Neben diesem Kolben, auf dem gleichen Drahtnetz stehend, befindet sich ein gleichgroßer Kolben, der nicht mit dem Apparate verbunden ist und der mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure, mit der man späterhin den Zersetzungskolben beschickt, angefüllt wird. Dieser zweite mit einem Thermometer versehene Kolben ist lediglich zur Bestimmung und Innehaltung der geeigneten Zersetzungstemperatur aufgestellt. Nach dem Zersetzungskolben sind zwei U-Röhren, die mit Glasperlen gefüllt sind, geschaltet, dann folgt ein U-Rohr mit frisch geschmolzenem, nicht alkalisch reagierendem Chlorcalcium, hierauf ein Rohr mit entwässertem Kupfervitriol-Bimsstein und dann zwei hintereinander geschaltete Volhard-Vorlagen von je 500 ccm, welche mit destilliertem Wasser beschickt sind.

Die Ausführung der Analyse geschieht wie folgt:

0,3 g der feinst gepulverten bei 105^0 getrockneten Substanz mischt man in dem Zersetzungskolben mit 1 g feinst gepulvertem Quarzpulver. Dann verschließt man das Kölbchen durch den dreifach durchbohrten Stopfen, läßt aus dem Tropftrichter 50 ccm Schwefelsäure-Monohydrat zulaufen und saugt jetzt einen schwachen, scharf getrockneten Luftstrom durch die Apparatur. Gleichzeitig beginnt man zu erhitzen, indem man die Temperatur allmählich steigert, bis sie schließlich ca. 250^0

erreicht hat. Das sich entwickelnde SiF_4 wird von dem Luftstrome mit fortgeführt und in den zwei hintereinander geschalteten Volhard-Vorlagen von Wasser unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure aufgenommen. Die Apparatur muß vollkommen dicht sein, denn jede Spur von Feuchtigkeit, die durch die angesaugte Luft in die Apparatur gelangen würde, beeinflußt das Analysenresultat. Die Dauer einer Analyse beträgt ca. 2—3 Stunden. Nach Beendigung nimmt man die Zersetzungsapparatur auseinander und schließt den übrigen Teil der Apparatur gegen Eindringen von Luftfeuchtigkeit gut ab. Selbstverständlich muß die Zersetzungsapparatur nach dem Säubern gut getrocknet werden, ehe man sie zu einer neuen Bestimmung verwendet.

Die in den Vorlagen befindliche Kieselfluorwasserstoffsäure wird nach der Methode von Sahlbom und Hinrichs bei Wasserbadtemperatur titriert (vgl. Treadwell, Quantitative Analyse 1921, 502). Als Titrierflüssigkeit verwendet man $n/_4$-Natronlauge, als Indicator Phenolphthalein. Der Verbrauch von $n/_4$-Lauge für die zweite Vorlage ist meist im Verhältnis zu dem der ersten gering, aber keineswegs zu vernachlässigen[1]). 1 ccm $^1/_4$ NaOH entspricht (gemäß $H_2SiF_6 + 6\,KOH = 6\,KF + SiO_2 + 4\,H_2O$) 0,00475 (log = 0,67669—3) g Fluor. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Apparatur von Zeit zu Zeit auf ihren gebrauchsfähigen Zustand zu prüfen, indem man reinsten Flußspat analysiert oder solchen von genau bekannter Zusammensetzung.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate fallen um ca. 0,5% zu hoch aus.

B. Flußsäure.

1. Gesamtacidität. Man wägt eine bestimmte Menge der Säure in einem paraffinierten Wägegläschen ab und spült sie in überschüssige, in einem Becherglase befindliche $n/_2$-Natronlauge. Dann erhitzt man und titriert bei Siedehitze mit $n/_2$-HCl und Phenolphthalein zurück.

Angewandte Substanzmenge . . . . . E_1 g
Verbrauchte $n/_2$-NaOH . . . . a ccm
$n/_2$-NaOH pro 100 g Einwage. . . . . $\frac{a \cdot 100}{E_1}$ ccm = A.

2. Schwefelsäure. Eine abgewogene Menge der Säure wird in einer Platinschale am Wasserbade abgeraucht, bis alle Flußsäure vertrieben ist. Dann spült man in einen Philippsbecher und titriert mit $n/_2$-Lauge und Methylorange.

Angewandte Substanzmenge . . . . . E_2 g
Verbrauchte $n/_2$-NaOH . . . . b ccm
$n/_2$-NaOH pro 100 g Einwage. . . . . $\frac{b \cdot 100}{E_2}$ ccm = B.
$\%\ H_2SO_4 = B \cdot 0{,}0245$ (log = 0,38952 — 2).

---

[1]) In dem Rohre, welches von dem letzten U-Rohr in die Volhard-Vorlage führt, scheidet sich an dem unteren Ende gallertartige Kieselsäure aus, die nur schwer aus dem Rohre zu entfernen ist, aber merkliche Mengen Kieselfluorwasserstoffsäure eingeschlossen enthält. Man läßt daher das Rohr während des Titrierens in die in der Volhard-Vorlage befindliche Flüssigkeit eintauchen.

3. Kieselfluorwasserstoffsäure. Eine abgewogene Menge der Säure spült man in eine, in einer Berliner Schale befindliche, zur Neutralisation genau ausreichende Menge n/$_2$-Natronlauge (aus 1 zu berechnen). Dann versetzt man mit Ammoncarbonat und überschüssiger, ammoniakalischer Zinkoxydlösung und verdampft zur Trockne, worauf man mit Wasser aufnimmt, filtriert und den Rückstand in einer Berliner Schale spritzt, ihn mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure in bekannter Weise abscheidet.

Angewandte Substanzmenge E_3 g
Gefundene Menge SiO_2 c g

$$\% \ H_2SiF_6 = \frac{2{,}393 \ (\log = 0{,}37895) \ . \ c \ . \ 100}{E_3} = C.$$

Berechnung der Flußsäure.

Die gefundene Menge Kieselfluorwasserstoffsäure rechnet man in n/$_2$-H_2SiF_6 um.

$$n/_2\text{-}H_2SiF_6 = D = \frac{C \ . \ 1000 \ . \ 12}{144{,}3} = C \ . \ 83{,}02$$

$$n/_2\text{-}HF = A - (B+D) = F$$

$$\% \ HF = 0{,}01 \ . \ F.$$

Über weitere Methoden vgl. Katz (Chem. Ztg. 28, 356, 387; 1904), ferner Hönig und Szabadka (ebenda, 31, 1207; 1907) und Gref (Ber. 46, 2511; 1913, s. a. Bd. II „Aluminiumsalze“.)

Sulfat- und Salzsäurefabrikation.

Von

Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt[1]).

A. Salzsolen und Salinenbetrieb[2]).

Die Salzsolen werden sowohl am Orte ihrer Gewinnung (Bohrlöcher usw.) als auch dem ihrer technischen Verwertung (Salinen, Ammoniaksodafabrikation usw.) einer regelmäßigen Kontrolle mittels Aräometer unterworfen. Selbstverständlich hat man auch im technischen Betriebe genau auf die Temperatur zu achten und sich von der Richtigkeit der angewendeten Aräometer zu überzeugen (vgl. S. 217).

In den Salinen wendet man öfters besondere Aräometer an, die ein direktes Ablesen der „Lötigkeit" oder „Pfündigkeit" gestatten. Mit „Lötigkeit" („Prozentigkeit") bezeichnet man die Gewichtsteile Rohsalz, welche in 100 Gewichtsteilen Salzsole enthalten sind; unter „Pfündigkeit" versteht man die Pfunde Rohsalz, unter „Wasserpfündigkeit" die Pfunde Wasser, welche in einem Kubikfuß Sole enthalten sind, während „Grädigkeit" die Gewichtsteile Wasser angibt, in denen je ein Gewichtsteil Rohsalz gelöst ist.

d^{15}_4	% NaCl	d^{15}_4	% NaCl	d^{15}_4	% NaCl
1,0064	1	1,0726	10	1,1417	19
1,0137	2	1,0801	11	1,1497	20
1,0209	3	1,0876	12	1,1577	21
1,0282	4	1,0952	13	1,1657	22
1,0355	5	1,1028	14	1,1739	23
1,0429	6	1,1105	15	1,1821	24
1,0503	7	1,1182	16	1,1904	25
1,0577	8	1,1260	17	1,1987	26
1,0651	9	1,1338	18	1,2021	26,4

Gesättigte Kochsalzlösung siedet bei 745 mm Druck bei 107,7° und enthält bei dieser Temperatur 28,4% Kochsalz.

[1]) Vgl. Fußnote S. 3.

[2]) Meist auszüglich nach Böckmann.

Über die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht der Salzlösungen und ihrem Salzgehalt gibt vorstehende für 15° C gültige Tabelle (Karsten, s. Landolt-Börnstein-Roth, Physikalisch-Chemische Tabellen S. 260) Auskunft.

Eine weitere Untersuchung über die spez. Gewichte von Chlornatriumlösungen, mit Reduktion auf Wasser von 4° und allen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, ist von H. C. Hahn angestellt worden (Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 621; 1898, ausz. Chem. Zentralbl. 1898, II, 699).

Analyse der Salzsolen und Mutterlaugen.

Man ermittelt 1. das spezifische Gewicht mit einem Densimeter oder einem Bauméschen Aräometer (im letzteren Falle unter Benutzung der auf S. 221 angegebenen Reduktionstabellen der Grade Baumé auf spezifisches Gewicht).

2. Gesamtchlorion (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 ccm Sole werden zu 1000 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm mit der S. 169 erwähnten Silberlösung titriert.

3. Schwefelsäure. 50 ccm Sole werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erwärmen allmählich mit heißer Bariumchloridlösung gefällt. Der klarabgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit salzsäurehaltigem warmen Wasser dekantiert und auf dem Filter selbst ausgewaschen (vgl. S. 698).

4. Eisenoxyd und Tonerde, Kalk und Magnesia. $^1/_4$ l Sole wird mit etwas Salpetersäure erwärmt, mit Ammoniak gefällt und einige Zeit erwärmt. Der abfiltrierte Niederschlag wird nochmals mit Salzsäure gelöst und wieder gefällt, worauf man Eisenoxyd und Tonerde in bekannter Weise ermittelt.

Im Filtrate werden Kalk und Magnesia auf die S. 896ff. angegebene Weise bestimmt. Die Berechnung der Analysenresultate geschieht genau nach den bei der Analyse des Salzes (S. 893) angegebenen Vorschriften.

5. Bicarbonate von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia. Man kocht 500 ccm Sole in einem hohen Becherglase oder Erlenmeyer-Kolben ziemlich stark ein, setzt von neuem Wasser hinzu und wiederholt das Kochen und Eindampfen einige Male. Schließlich setzt man zu der stark eingedampften Flüssigkeit behufs völliger Lösung des ausgeschiedenen Salzes warmes Wasser, filtriert, wäscht mit warmem Wasser aus, löst in Salzsäure, fällt mit (kohlensäurefreiem) Ammoniak, wiederholt eventuell Lösen und Fällen, filtriert das Eisenoxydhydrat ab, löst es noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4); titriert nach der Reduktion ohne Verdünnung mit Permanganatlösung und zieht die für die schwache Rotfärbung der Flüssigkeit allein verbrauchte Menge Permanganat ab. Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia wie S. 896ff. Man führt die Bicarbonate in der Analyse als Carbonate an und hat selbstverständlich von der unter 4 gefundenen Gesamtmenge von Kalk, Magnesia (und Eisenoxyd) den den gefundenen

Mengen kohlensaurer Salze entsprechenden Betrag abzuziehen, ehe man den Rest des Kalkes und der Magnesia als Sulfate resp. Chloride in Rechnung stellt. Der Gehalt an Calciumbicarbonat pflegt in den Salzsolen ein nicht geringer (etwa 0,2—0,5 g und darüber pro Liter) zu sein, dagegen findet sich Magnesiumbicarbonat in weit geringeren Mengen vor und kann ihre (bei Betriebsanalysen unnötig aufhaltende) Bestimmung unbedenklich vernachlässigt werden.

6. Der Wassergehalt ergibt sich durch Abzug der Summe der gefundenen festen Bestandteile von dem Gewichte eines Liters Sole.

Die Resultate werden auf 1 l Sole resp. Mutterlauge (die genau ebenso analysiert wird) umgerechnet.

B. Kochsalz (Steinsalz)[1].

Der Schmelzpunkt des Kochsalzes liegt bei $800^0 \pm 1^0$ (White, Zeitschr. f. anorg. Chem. 69, 305, 331; 1911 und Day und Sosman, ebenda 72, 1; 1911).

Das Salz des Handels kann als fremde Bestandteile enthalten: Feuchtigkeit, an Calciumsulfat usw. chemisch gebundenes Wasser, Chlormagnesium, Chlorcalcium, die Sulfate von Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium, Chlorkalium, Magnesiumcarbonat, organische Substanz (Bitumen, Bergöl usw.), gasförmige Kohlenwasserstoffe („Knistersalz"), Ton [2]).

Seltener kommen (in minimalen Spuren) im Salze vor: Bromkalium, Jodkalium, Chlorlithium, welche Stoffe als verhältnismäßig leicht löslich sich in den Mutterlaugen anreichern. (So fand Krauch in der konzentrierten Mutterlauge der Saline Werl 3,3754 g KBr, 0,0137 g KJ und 8,9833 g LiCl pro Liter.) Borsaure Magnesia ist als Beimengung im Steinsalz zu Staßfurt aufgefunden worden. Zuweilen ist der Gehalt an fremden löslichen Salzen so groß, daß das Steinsalz dadurch zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich wird.

Ein größerer Gehalt an Chlormagnesium (0,2 $^0/_0$ genügt schon) gibt dem Salze einen scharfen Salzgeschmack und macht es hygroskopisch. Ebenso wirkt in letzterer Hinsicht ein bedeutender Gehalt an Chlorcalcium.

Wir besprechen nun der Reihe nach die analytische Prüfung von gewöhnlichem Salz, von denaturiertem Salz und von reinem Chlornatrium für analytische Zwecke.

I. Gewöhnliches Salz. a) Die Herstellung der Durchschnittsprobe ist S. 16 beschrieben.

b) Qualitativ wird man hin und wieder namentlich auf Kaliumion, sodann etwa noch auf Alkalibromid und -jodid und in Ausnahmefällen, wenn es sich um Küchensalz handelt, auf Metallsalze (Blei, Kupfer,

[1]) Größtenteils nach Böckmann.

[2]) Durch einen derartigen Tongehalt (selten mehr als 0,1 $^0/_0$) nimmt das Salz gewöhnlich eine blaugraue, zuweilen aber auch, je nach der Farbe des Tones, eine gelbe, braune, rötlichbraune oder grünliche Färbung an (Schwarzenberg).

Zinn), die es aus den Geräten bei der Reinigung aufnehmen kann, prüfen. Diese Metalle weist man auf bekannte Art nach. Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der anderen genannten Stoffe beruht darauf, daß man eine größere Menge Salz mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wassers auszieht, den filtrierten Auszug auf $^1/_3$ eindampft, nochmals filtriert und das Filtrat in zwei Teile teilt. Den einen versetzt man mit Platinchlorid und schüttelt stark (citronengelber Niederschlag bei Anwesenheit von Chlorkalium), den anderen versetzt man Tropfen für Tropfen mit Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform, wobei zuerst das Jod, dann das Brom in Freiheit gesetzt wird. (Siehe auch S. 895 die Krauchsche Prüfung auf Jod.)

c) Die quantitative Analyse des Salzes geschieht bei der regelmäßigen Kontrolle des technischen Betriebes gewöhnlich durch ein abgekürztes Verfahren. Man bestimmt Wasser, Gesamtchlorion (ausgedrückt als Chlornatrium) und Schwefelsäure, welche man als Calciumsulfat berechnet. Dazu ermittelt man noch das in Wasser Unlösliche. In periodischen Zwischenräumen werden diese abgekürzten technischen Analysen noch ergänzt durch eine Bestimmung von Kalk und Magnesia, von Eisenoxyd und dem in Salzsäure Unlöslichen, wodurch man zugleich den Gehalt an Sand und Ton, sowie durch Differenz annähernd den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia findet (siehe unten). Das vorhandene Chlormagnesium sowie das Natriumsulfat resp. Chlorcalcium kann man an Hand der Analysenresultate nach dem weiter unten mitgeteilten einfachen, aber für technische Zwecke vollkommen genügenden Verfahren berechnen.

1. Wasser. *a*) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden im gut bedeckten Platintiegel, um Verknistern zu verhindern, erst ganz allmählich erhitzt, dann einige Minuten in schwachem Glühen erhalten. Hierdurch wird der Gesamtwassergehalt (Feuchtigeit und die meist sehr geringe Menge chemisch gebundenen Wassers) bestimmt. Diese sehr allgemein eingeführte Methode hat den Nachteil, daß trotz aller Vorsicht ein geringer Verlust von Salz durch das nicht ganz zu vermeidende Verknistern verursacht wird. Durch Anwendung möglichst neuer Platintiegel mit glatten Wänden und gut schließendem Deckel, und durch Stellen des den Tiegel tragenden Statives auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers läßt sich dieser bis zu 1 $^0/_0$ und darüber betragende Verlust zwar sehr einschränken, allein die ganze Methode entbehrt doch der absoluten Sicherheit und der raschen, oder ohne direkte Beaufsichtigung möglichen Ausführbarkeit. Bei Betriebsanalysen, wo Dutzende von Wasserbestimmungen, darunter solche von noch nicht vollständig getrocknetem Salze der Abtropfbühnen (mit bis zu 15 $^0/_0$ Wasser) zu machen sind, fallen diese Umstände entschieden ins Gewicht, und namentlich bei wasserreicherem Salze (über 7—8 $^0/_0$ Wasser) ist die genannte Methode infolge stärkeren Verknisterns weniger genau.

Böckmann empfiehlt deshalb statt dessen folgende Methode, die bei vollkommener Genauigkeit gestattet, eine größere Reihe Wasserbestimmungen gleichzeitig und ohne Beaufsichtigung während des Trocknens durch einen Gehilfen ausführen zu lassen.

Ein kleiner, vollkommen ausgetrockneter Erlenmeyer-Kolben (Höhe ca. 14—15 cm, Inhalt ca. $^1/_4$ l) wird mit einem aufgesetzten, ebenfalls trockenen Trichter abgewogen. Alsdann bringt man etwa 5 g Salz hinein, welches gerade den Boden des Kolbens bei den angegebenen Dimensionen in dünner Schicht bedecken wird, und stellt das genaue Gewicht des Salzes durch abermaliges Wägen des Kolbens mit aufgesetztem Trichter fest. Nun bringt man den Kolben auf ein vorher erwärmtes transportables Sandbad von 40 × 20 cm, gestellt auf einen Vierfuß mit Brennerkranz, dessen Sandtemperatur etwa 140—150° betragen soll, und das bequem Platz für 8 solcher Erlenmeyer-Kolben bietet.

Man nimmt nun die Trichter von den Kolben herunter und stellt sie neben jeden zugehörigen Kolben auf den Tisch. Das Wasser beginnt sich alsbald zu verflüchtigen und vorläufig an der oberen Kolbenwandung festzusetzen. Nach 3—4 Stunden ist alles als Feuchtigkeit vorhandene Wasser aus dem Salze ohne jedes knisternde Geräusch verflüchtigt. Man nimmt nunmehr die Erlenmeyer-Kolben nach dem Wiederaufsetzen der zugehörigen Trichter[1]) der Reihe nach vom Sandbade herunter, läßt sie an freier Luft auf einer dicken Glas- oder Marmorplatte erkalten und wägt sie in dem Maße wieder, als sie vollkommen erkaltet sind.

β) Chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man nun die Erlenmeyer-Kolben nach Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes direkt und vorsichtig (um ein sonst nur zu leicht eintretendes Springen der Kolben zu verhüten) auf einem Drahtnetze (Aluminiumplatte u. dgl.), und zwar dieses Mal, um Verluste durch Dekrepitieren zu vermeiden, mit aufgesetztem Trichter, so entweicht unter ebenso lebhaftem Knistern, als ob überhaupt noch gar keine Entfernung des allergrößten Teiles des Wassers stattgefunden hätte, der kleine Rest des Wassers, welches in chemischer Bindung (an Calciumsulfat usw.) im Salze vorhanden ist. Da dieser Betrag sehr häufig unter 0,1%, selten mehr als $^1/_4$—$^1/_3$% beträgt, so kann man die Ermittelung des „chemisch gebundenen Wassers" bei technischen Analysen auch unbedenklich fortlassen.

2. Gesamtchlorion (ausgedrückt als Chlornatrium). 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe (S. 16) werden mit lauwarmem Wasser gelöst und in einem 500-ccm-Kolben nach dem Abkühlen auf 15° bis zur Marke verdünnt. 10 ccm (entsprechend 0,2 g Salz) werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 10 Tropfen einer 10%igen Kaliumchromatlösung versetzt und nach S. 169 mit Silberlösung titriert. Da zur schwachen Rötung der Flüssigkeit ein Überschuß von 0,2 ccm Silberlösung erforderlich ist, so zieht man diesen von der beim Titrieren verwendeten Menge ab. Jedes Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Silberlösung zeigt 0,005846 (log = 0,76686 — 3) g NaCl. Wenn man 5,846 g Salz zu 500 ccm auflöst und 25 ccm davon zur Titrierung verwendet, so zeigt die ver-

[1]) Die aufgestellten Trichter sollen ein Erkaltenlassen des getrockneten Salzes in freier Luft (statt unter dem Exsiccator) gestatten und bei der unter β) beschriebenen Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers Salzverlust durch Knistern verhüten.

brauchte Zahl Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Silberlösung × 2 direkt die Prozente NaCl an.

3. Sulfate. Weitere 10 g werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst. Bei stark tonhaltigem Salze muß man die Digestion mit verdünnter Salzsäure längere Zeit fortsetzen, um sicher allen Gips zu lösen. Die Flüssigkeit wird in einem $^1/_2$ l-Kolben nach dem Abkühlen zur Marke verdünnt und alsdann durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 250 ccm des Filtrates werden zum Kochen gebracht und mit heißer Bariumchloridlösung in geringem Überschusse gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird erst durch Dekantieren mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser und dann auf dem Filter ebenso ausgewaschen (S. 698).

4. Unlösliches in Wasser und Säure, Kalk und Magnesia. 50 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe werden in lauem Wasser gelöst. Man filtriert durch ein Filter, das mit einem gleich schweren zweiten tariert ist (S. 43). Das Unlösliche spült man ohne Verlust in eine kleine gläserne Reibschale und zerreibt es mit genügend Wasser, um allen Gips in Lösung zu bekommen. Man dekantiert das Wasser in der Reibschale ab und wiederholt das Verreiben noch einige Male. Schließlich bringt man den Rückstand aufs Filter und trocknet bei 100°, wodurch sich das in Wasser Unlösliche (Ton, Sand, Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk usw.) ergibt. Man löst dies nun auf dem Filter in warmer, verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und bestimmt nach Reduktion durch Zink durch Titrieren mit Permanganatlösung das Eisenoxyd (S. 856). Die direkte Titration der salzsauren, nach der Reduktion mit Mangansulfat (20 ccm einer 20%igen Lösung) versetzten Lösung gibt wegen Unsicherheit der Endreaktion weniger gute Resultate. Der in Salzsäure unlösliche, mit Wasser nachgewaschene Filterrückstand wird bei 100° abermals getrocknet, wodurch sich der Gehalt an Sand und Ton ergibt. Addiert man zu diesen beiden Bestandteilen das Eisenoxyd und zieht die Summe von dem in Wasser Unlöslichen ab, so wird man die Differenz in der Regel als kohlensauren Kalk (und kohlensaure Magnesia) verrechnen können.

Im Filtrate von dem in Wasser Unlöslichen wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak Kalk und Magnesia auf bekannte Weise bestimmt (S. 896).

Berechnung. Alle Magnesia wird als Chlormagnesium berechnet und die äquivalente Menge Chlornatrium vom „Gesamt-Chlornatrium" abgezogen, wodurch sich der wirkliche Gehalt an Chlornatrium ergibt. Wurde mehr Schwefelsäure gefunden, als dem gefundenen Gehalt an löslichem Kalk entspricht, so wird ihr Überschuß als Natriumsulfat in Rechnung gesetzt. Im umgekehrten Falle ist der Rest von Kalk an Chlor zu binden und die dem Chlorcalcium äquivalente Menge Chlornatrium von dem gefundenen Chlornatriumgehalte des Salzes gleichfalls abzuziehen.

J. und S. Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 43; 1893) heben hervor, daß man in Kochsalz und Salzsolen das Magnesiumchlorid

direkt bestimmen solle, da nach der üblichen Berechnungsweise ganz irrige Resultate erfolgen können. Sie extrahieren das getrocknete Salz mit absolutem Alkohol, der nur das Chlormagnesium löst, und bestimmen in dem vom Alkohol befreiten Auszuge entweder die Magnesia als Pyrophosphat oder das Chlorion durch Titrieren, was übereinstimmend $MgCl_2$ ergeben soll. In der ursprünglichen Lösung bestimmen sie, wie gewöhnlich, die gesamte Magnesia, Kalk, Chlor und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verrechnet man zuerst auf Kalk, sodann auf den Überschuß an Magnesia über die bei der direkten Bestimmung des $MgCl_2$ gefundene Menge; ein etwaiger Rest von Schwefelsäure wird als Natriumsulfat verrechnet. Die dem gefundenen $MgCl_2$ entsprechende Menge Chlor zieht man vom Gesamtchlor ab und berechnet das übrige Chlor als NaCl.

II. Denaturiertes Salz [1]). Eine qualitative Prüfung auf Denaturierungsmittel wird selten notwendig sein. Es wird sich bei der ohnehin nicht häufigen Analyse von denaturiertem Salz fast immer um die Frage handeln, ob der gesetzlichen Vorschrift hinsichtlich des Prozentsatzes des Denaturierungsmittels genügt oder vielmehr eine Abweichung nach der negativen oder positiven Seite zu konstatieren ist. Man wird also fast immer auch wissen, um welche Denaturierungsmittel es sich handelt. Zudem verraten sich die häufiger angewendeten Denaturierungsmittel leicht durch rein äußere Prüfung des Salzes. So ist die gewöhnlich angewendete Denaturierung des Viehsalzes mit Eisenoxyd und Wermutpulver sowohl durch die rote Färbung des Salzes als durch den charakteristischen, aromatischen Geruch des Wermutpulvers ohne weiteres erkennbar. Ruß und Kienruß verraten sich durch die graue, Eisenvitriol durch die grünliche Färbung des Salzes, Kienöl, Petroleum und andere Mittel durch den eigentümlichen Geruch oder durch ölige, kleine Tropfen, die sich zeigen, wenn man das in der Probeflasche aufbewahrte Salz einige Zeit stehen läßt.

Die quantitative Prüfung auf richtigen Prozentzusatz der betr. Denaturierungsmittel erfolgt nach bekannten analytischen Prinzipien. Hier sollen deshalb nur einige allgemeine Fingerzeige für eine derartige Prüfung gegeben werden. Man löst 50 g des zu prüfenden Salzes in Wasser auf, filtriert und bestimmt (nach S. 893) das in Wasser Unlösliche. Letzteres kann außer den (ebenda besprochenen) gewöhnlichen Verunreinigungen des Salzes von anorganischen Denaturierungssubstanzen enthalten: Eisenoxyd (Mennige, Braunstein, Smalte), von organischen: Holzkohle, Ruß, Braunkohlen-, Steinkohlen-, Torfpulver und Wermutpulver. Durch Veraschen des in Wasser Unlöslichen ergibt sich die Menge der organischen Denaturierungsstoffe. In dem veraschten Rückstand bestimmt man das Eisenoxyd wie S. 893.

Die wässerige Lösung kann enthalten: Schwefelsäure, Salzsäure (Prüfung mit Lackmuspapier!), Metallsalze (Eisenvitriol, Alaun, seltener Kupfervitriol, Zinnchlorür, Ammoniumzinnchlorid); in der wässerigen Lösung in Form öliger Tropfen verteilt resp. als ölige Schicht auf der

---

1) Auszugsweise nach Böckmann.

wässerigen Flüssigkeit können vorhanden sein die verschiedenen organischen Kohlenwasserstoffe und Öle. Den Prozentzusatz von Petroleum usw. ermittelt man durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel und Verdampfen desselben.

III. Reines Natriumchlorid für analytische Zwecke. Die Handelssorten desselben sind nach Krauch: Natr. chlorat. chem. pur., Natr. chlorat. puriss., Natr. chlorat. puriss. exsicc., Natr. chlorat. puriss. fus. Das Natr. chlorat. chem. pur. ist absolut rein, die verschiedenen Sorten Natr. chlorat. „puriss." genügen häufig (aber nicht immer, was bei Titerstellung von Silberlösungen wohl zu beachten ist!) für analytische Zwecke. Diese Präparate enthalten nach Krauch gewöhnlich geringe Spuren von schwefelsauren Salzen, Kalk oder Magnesia. Kubel (Arch. Pharm. 226, 440; 1888) fand Natr. chlorat. pur. des Handels magnesiumchlorid- und ammonchloridhaltig.

Im nachfolgenden teilen wir die Krauchschen und Merckschen Prüfungsvorschriften für Natr. chlorat. chem. pur. mit.

Klar löslich und frei von Schwefelsäure: 3 g sollen mit 20 ccm Wasser eine klare und neutrale Lösung geben; wenn diese auf 80 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Bariumchlorid versetzt wird, so soll sich nach mehrstündigem Stehen keine Schwefelsäurereaktion zeigen.

Prüfung auf alkalische Erden und schwere Metalle: 3 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird zum Kochen erhitzt und oxalsaures Ammon, Natriumcarbonat und Schwefelammon zugegeben, wodurch keine Trübung entstehen soll.

Jod: 20 ccm der wässerigen Lösung des Salzes (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben.

Kalium: Die konzentrierte Lösung des Salzes darf nach Zusatz von Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung zeigen.

Magnesia (nach Merck): Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 10 ccm Wasser darf nach Zusatz von 5 ccm Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,96) und Ammonphosphatlösung nach dreistündigem Stehen keine Ausscheidung zeigen.

Eisen (nach Merck): Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure durch Kaliumrhodanidlösung nicht gerötet werden.

Ammonsalze (nach Merck): Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 20 ccm Wasser darf durch Neßlers Reagens (S. 958) nicht verändert werden.

C. Schwefelsäure.

Prüfung derselben siehe S. 836ff. Man wendet zur Sulfatdarstellung ungereinigte Kammersäure oder eine Säure an, die im Glover-Turm oder in den auf den Pyritöfen befindlichen Pfannen konzentriert worden ist. Wenn das Sulfat zur Glasfabrikation bestimmt ist, so ist ein Eisengehalt der Schwefelsäure schädlich; Bestimmung desselben S. 856ff.

D. Sulfat.

Das aus den Sulfatöfen kommende Sulfat wird in einer mit Steinplatten belegten Halle zur Abkühlung in langen Reihen ausgebreitet. Man nimmt nun hiervon je einmal des Abends und Morgens mittels einer Schaufel Proben aus verschiedenen Stellen der verschiedenen Reihen jedes Ofens und schöpft diese in die zugehörige Probekiste. Von der genommenen Probe wird ein entsprechender Teil in einer kaffeemühlähnlichen Zerkleinerungsmaschine gemahlen.

Die Begutachtung des Sulfats nach seinem äußeren Ansehen ist weiter unten bei der Sodafabrikation nach Leblanc beschrieben.

Für die Betriebskontrolle genügen die Bestimmungen 1 und 2; die übrigen dienen für Verkaufssulfat (s. a. Woy, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 987 und II, 726, betreffend Handelsanalyse von Natriumsulfat).

1. Freie Säure. Man löst 20 g Sulfat zu 250 ccm, pipettiert 50 ccm heraus, setzt Lackmustinktur oder besser Methylorange zu und titriert mit Normalnatron bis zur Neutralisation. Jedes Kubikzentimeter der Lauge entspricht 1 % SO_3. Man berechnet die ganze Acidität auf SO_3, also auch HCl sowie $NaHSO_4$ und sauer reagierende Eisen- und Tonerdesalze. Wenn man bei größeren Mengen von Eisen- und Tonerdesalzen deren Einfluß auf diese Bestimmung vermeiden will, so braucht man gar keinen besonderen Indicator, sondern setzt Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages erscheinen, welche nunmehr die Sättigung der freien Säure und des Bisulfats anzeigen.

2. Natriumchlorid. Von der für Nr. 1 angefertigten Lösung pipettiert man nochmals 50 ccm heraus, setzt die in 1 verbrauchte Menge Normalnatronlauge zu, um genau zu neutralisieren, sodann ein wenig Kaliumchromatlösung und titriert mit $n/_{10}$-Silberlösung (S. 169). Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung (nach Abzug von 0,2 ccm im ganzen) entspricht 0,146 % NaCl. Oder man bedient sich hierbei einer Lösung, welche im Liter 2,9061 g $AgNO_3$ enthält und pro Kubikzentimeter 0,001 g NaCl anzeigt; von dieser entspricht im vorliegenden Falle jedes Kubikzentimeter 0,025 % NaCl.

3. Eisen. Man löst 10 g Sulfat im Wasser, reduziert die Eisensalze durch etwas Schwefelsäure und Zink zu Oxydul und titriert mit Permanganat nach S. 856, oder bei sehr kleinen Mengen colorimetrisch nach S. 857f.

Nach Ost (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 9; 1896) enthält in Bleipfannen dargestelltes Sulfat 0,009—0,029 %, in Eisenschalen dargestelltes 0,062—0,130 % Fe.

4. In Wasser Unlösliches, wenn vorhanden, wird wie gewöhnlich bestimmt.

5. Kalk. Man löst 10 g in Wasser, wenn nötig unter Zusatz von etwas Salzsäure, setzt Chlorammonium und Ammoniak in schwachem Überschusse zu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat in ziemlichem Überschuß. Nach 12 stündigem Stehen dekantiert man mehrmals mit kochendem Wasser und wäscht

auf dem Filter heiß aus, unter Zusatz von ein wenig Ammonoxalat zum Waschwasser. Das Filter mit Niederschlag wird dann getrocknet und im Platintiegel verbrannt (es darf hierfür noch etwas feucht sein); das Glühen wird dann mit einem Müncke-, Teclu-Brenner oder elektrischen Öfchen (S. 47 u. 51) 20 Minuten kräftig fortgesetzt. Bei großen Mengen (die hier nicht in Frage kommen), müßte man vor dem Gebläse oder elektrisch bis zur Gewichtskonstanz glühen. Der Glührückstand wird als CaO berechnet; jedoch muß das vorhandene Fe_2O_3 davon abgezogen werden. Der Exsiccator sollte gegen Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt sein (S. 44).

Wären größere Mengen von Magnesia zugegen, was aber im vorliegenden Falle nie eintreffen wird, so müßte man nach Fresenius den ausgewaschenen Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas spritzen, mit Salzsäure erhitzen und 2—3 ccm Ammonoxalat zusetzen, dann Ammoniak bis zum schwachen Vorwalten, wieder 12 Stunden absitzen lassen und das neu gefällte Calciumoxalat wie oben behandeln. Beide Filtrate werden dann zur Magnesiabestimmung vereinigt.

Statt das Calciumoxalat behufs der Wägung in Calciumoxyd überzuführen, wird häufig empfohlen, es in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und mit Kaliumpermanganat zu titrieren, wobei die Oxalsäure ein Maß für den Kalk abgibt. Man darf dann natürlich dem Waschwasser kein Ammonoxalat zusetzen und erleidet dadurch beim Auswaschen des Calciumoxalats einen keineswegs zu vernachlässigenden Verlust. Wallad (Chem. Ztg. 27, 922; 1903) begegnet dieser Schwierigkeit dadurch, daß er die zur Titrierung dienende Permanganatlösung nicht auf Natriumoxalat, Eisen, Oxalsäure u. dgl. einstellt, sondern auf Calciumoxalat selbst, das aus reinem CaO (erhalten durch Glühen von $CaCO_3$) hergestellt und in genau gleicher Weise wie der bei der Analyse erhaltene Niederschlag behandelt worden ist, so daß in beiden Fällen die gleichen Fehler entstehen.

(Ein solches Verfahren, das ja zuweilen, namentlich bei technischen Analysen nicht zu umgehen ist, hat doch immer seine Bedenken und kann jedenfalls nur dann empfohlen werden, wenn viele Analysen nebeneinander vorzunehmen sind; anderenfalls wird gegenüber der Umwandlung des Oxalats in CaO nicht einmal eine Zeitersparnis eintreten.)

6. Magnesia wird aus dem Filtrat von 5 durch Ammonphosphat gefällt. Für genaue Arbeiten sollte man in neutraler Lösung bei möglichster Abwesenheit von Ammonsalzen ausfällen und erst nachher Ammoniak zusetzen; man müßte also das Filtrat von 5 eindampfen, durch gelindes Glühen die Ammonsalze verjagen, mit wenig Salzsäure ausziehen, von etwa ausgeschiedenen Kohlenstoff abfiltrieren, mit NH_3 genau neutralisieren, siedend heiß tropfenweise mit Natriumphosphatlösung versetzen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, erkalten lassen, $^1/_3$ des Volums an Ammoniak zufügen, nach 2—3 Stunden (bei wenig Magnesia nach 12 Stunden) abfiltrieren, mit $2^1/_2\,^0/_0$igem Ammoniak auswaschen, trocknen, den Niederschlag möglichst vom Filter entfernen, das letztere in der Platinspirale verbrennen und die Asche mit dem Nieder-

schlag erst schwach, schließlich stark glühen. Die Magnesia ist dann als Pyrophosphat vorhanden, wovon 1 Teil $Mg_2P_2O_7 = 0,3621$ (log $= 0,55879 - 1$) Teile MgO.

Im vorliegenden Falle wird man meist ohne diese Umständlichkeiten das Filtrat von 5 ohne Entfernung des Ammonoxalats mit Natriumphosphat ausfällen können; dann sollte man aber den Niederschlag vor dem Filtrieren 24 Stunden stehen lassen.

Etwas abweichend von diesen im wesentlichen nach Treadwell gegebenen Vorschriften für die Trennung von Kalk und Magnesia sind die Ergebnisse einer Arbeit von Th. W. Richards, die er wie folgt zusammenfaßt (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 28, 88; 1901): Das Magnesium soll in der Lösung nicht in größerer Konzentration als $^1/_{50}$ normal vorhanden sein. Zu der Lösung setzt man die zehnfach äquivalente Menge Ammonchlorid, dann eine hinreichende Menge Oxalsäure, um alles Calcium zu binden. Zweckmäßig drückt man vorher die Dissoziation der Oxalsäure durch Zusatz des 3—4fachen Äquivalentes an Salzsäure herab. Zu der kochenden, durch einen Tropfen Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter andauerndem Rühren, mit gelegentlichen Pausen, langsam sehr verdünntes Ammoniak, was $^1/_2$ Stunde beanspruchen soll. Nach dem Neutralisieren wird ein großer Überschuß von Ammonoxalat zugegeben und 4 Stunden stehen gelassen. Das gefällte Calciumoxalat wird sorgfältig mit ammonoxalathaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält das gesamte Magnesium bis auf 0,1—0,2%, und im Niederschlage ist das gesamte Calcium mit etwa dem gleichen Fehlbetrage enthalten.

Über das Schadhaftwerden von Platintiegeln beim Glühen von Ammon-Magnesiumphosphat ist schon S. 45 berichtet worden. Dies tritt sowohl bei absolut reinem Platin wie bei Platin-Iridium, aber in sehr unregelmäßiger Weise ein. Die Einwirkung des Ammoniaks ist stärker, wenn freies Ammonphosphat im Niederschlage vorkommt. Namentlich leicht kann eine schädliche Einwirkung des Ammoniaks bei Neubauer-Tiegeln (S. 41) eintreten, wenn man die alten Niederschläge in denselben läßt. Am schlimmsten ist sie, wenn man bei bedecktem Tiegel schnell erhitzt. Bis jetzt sind die Bedingungen noch nicht völlig klargestellt, unter denen die Tiegel am meisten geschont werden.

Eine schnelle und für viele Zwecke genügende Bestimmungsmethode für Kalk und Magnesia ist die, daß man nach Ausfällung von Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde das Filtrat unter Zusatz von Soda eindampft, durch Glühen die Ammonsalze vertreibt, mit Sodalösung aufnimmt, mit heißem Wasser auszieht und die jetzt allein in der Schale zurückbleibenden Carbonate von Kalk und Magnesia als solche (bei 200° getrocknet) oder nach dem Glühen als CaO + MgO wägt. Man kann eigentlich schon aus dem Gewichtsunterschiede zwischen $CaCO_3 + MgCO_3$ und CaO + MgO nach den Regeln der indirekten Analyse CaO und MgO bestimmen, wird aber besser beide zusammen in Sulfate umwandeln. Christomanos (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 606; 1903) hat auf diesem Wege viele griechische Magnesite untersucht. Selbst-

verständlich kann diese bequeme und schnelle Methode, wie alle diejenigen der indirekten Analyse leicht zu ziemlich großen Fehlern führen.

7. Tonerde. Die Lösung des Sulfats wird mit ziemlich viel Chlorammon oder Ammonnitrat versetzt, in einer Porzellan- oder Platinschale beinahe zum Sieden erhitzt, dann erst Ammoniak in nicht zu großem Überschusse zugesetzt (Wegkochen desselben ist nicht nur unnötig, sondern eher schädlich), der Niederschlag dreimal unter Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak mit heißem Wasser dekantiert, auf das Filter gebracht (wobei man dem Gefäße anhaftende kleine Mengen mit ein wenig Filtrierpapier abwischt), unter Aufwirbeln (S. 697) vollständig mit heißem Wasser ausgewaschen und trocken gesogen. Man kann dann das Filter mit Niederschlag feucht im Platintiegel verbrennen und muß schließlich sehr stark, am besten vor dem Gebläse, glühen. Von dem gefundenen Gewichte wird dasjenige des mitgefällten Eisenoxyds (Nr. 3) abgezogen.

Das Ammoniak muß vorher (zur Vermeidung des Mitfällens von Kalk) auf völlige Abwesenheit von Carbonat geprüft werden (durch Bariumchlorid) und muß nötigenfalls durch Destillation über Kalk davon befreit werden.

8. Natriumsulfat. Man löst 1 g Sulfat auf, fällt den Kalk (zusammen mit Eisen) wie in 5, filtriert ab, dampft das Filtrat mit Zusatz weniger Tropfen reiner Schwefelsäure zur Trockne ein, glüht erst für sich, dann noch einmal nach Zusatz eines Stückchens von kohlensaurem Ammoniak und wägt. Von dem gefundenen Gewichte zieht man ab 1. das nach Nr. 2 gefundene Chlornatrium, berechnet auf schwefelsaures Natron (1,000 NaCl = 1,215 Na_2SO_4, oder jedes in Nr. 2 verbrauchte Kubikzentimeter $n/_{10}$-Silberlösung = 0,00177 g Na_2SO_4); 2. die nach Nr. 6 gefundene Magnesia, berechnet auf $MgSO_4$ (1,000 MgO = 2,9856 $MgSO_4$). Der Rest entspricht dem in 1 g Sulfat wirklich vorhandenen Na_2SO_4.

Isbert und Venator (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 66; 1889) verfahren wie folgt: Etwa 2 g der Probe werden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst; mit etwas Ammoniak und hierauf kohlensaurem Ammoniak werden Eisenoxyd und Tonerde, Calcium- und Magnesiumcarbonat ausgefüllt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt, in eine Platinschale abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das neben dem Sulfat die freie Säure und das Kochsalz enthaltende, ca. 100 ccm betragende Filtrat wird unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak oder Schwefelsäure (zur sicheren Überführung des Chlornatriums in Natriumsulfat) auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand bis zum vollständigen Verjagen der Ammonsalze schwach geglüht und dann gewogen. Von der hierbei gefundenen Gesamtmenge Na_2SO_4 muß man das dem Natriumchlorid entsprechende Sulfat abziehen.

Über die maßanalytische Bestimmung von gebundener Schwefelsäure vgl. man S. 707.

Die Methode von de Koninck ist in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl. II, 78 beschrieben, ebenso diejenige von Großmann (vgl. auch oben

S. 710). Da bei dieser (nach dem Urheber selbst) ein konstanter, unerklärter Fehler von 1,3% auftritt, so dürfte sie kaum für Handelszwecke zu empfehlen sein.

Eine Bestimmung des Gesamtnatrons soll man nach Fenton (Journ. Chem. Soc. 73, 167; 1898) in folgender Weise ausführen können. Man setzt zu einer konzentrierten neutralen Lösung des Natronsalzes einen Überschuß von dihydroxyweinsaurem Kalium und erhält die Mischung $^1/_2$ Stunde auf 0°. Das gefällte dihydroxyweinsaure Natrium wird abfiltriert, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganatlösung titriert, wodurch die Dihydroxyweinsäure leicht oxydiert wird. Die Gegenwart von Magnesiumsalz schadet nicht, wohl aber diejenige von Ammonsalz.

E. Salzsäure.

Die tägliche Betriebskontrolle hat sich auf die Prüfung der Stärke der aus den Türmen bzw. Stein- oder Tonvorlagen abfließenden Säure und auf die Prüfung der vollständigen Kondensation zu erstrecken. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben der kondensierten Säure, welche man mit dem Aräometer prüft. Besser ist es jedoch, die aus den Apparaten abfließende Säure durch einen Glaszylinder fließen zu lassen, in dem ein Aräometer befindlich ist, so daß man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Von größter Wichtigkeit ist die tägliche Kontrolle des Entweichens von unkondensiertem Säuregas in die Luft. Bei ziemlich feuchter Luft kann man schon an dem Aussehen der aus dem Apparat entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluß auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannentürme, welche direkt mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommenster Kondensation fortwährend weiße Wölkchen entweichen; diese bestehen dann aber nur aus Wasserdampf und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gas dadurch, daß sie sich sofort in der äußeren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weiße Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äußeren Luft in Berührung kommt.

In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, daß 95% aller HCl kondensiert werden müssen, und daß die in die äußere Luft entweichenden Gase nicht über $^1/_5$ Grain HCl pro Kubikfuß (= 0,457 g pro Kubikmeter) enthalten dürfen; die Gesamtacidität aller Gase darf das Äquivalent von 4 Grains SO_3 pro Kubikfuß (= 9,15 g pro Kubikmeter) nicht überschreiten. Das Gas soll auf 60° F (= 15,5° C) und 30 Zoll (= fast genau 760 mm) Quecksilberdruck reduziert sein.

Untersuchung der Austrittsgase. Zur Prüfung des Kamingases auf HCl verwendet man in England einen Fletcherschen Kaut-

schuk-Blasebalg-Aspirator, welcher $^1/_{10}$ Kubikfuß fassen soll, jedoch jedenfalls geeicht werden muß, indem man das aus ihm ausgepreßte Gas in ein mit Wasser gefülltes und unter Wasser umgestürztes Glasgefäß treten läßt und dann mißt, wieviel das Volum beträgt. Man entnimmt dann eine größere Anzahl von Balgfüllungen, indem man das Gas aus einem ziemlich weit in den Kamin hineinreichenden, 12 mm weiten Glas-, Porzellan-, Quarz- oder Platinrohre ansaugt, welches, sowie auch der Blasebalg, vorher mit destilliertem Wasser ausgespült wird. Man bringt 200—300 ccm destilliertes Wasser in den Kautschuk-Blasebalg, saugt die entsprechende Zahl von Füllungen hindurch, läßt zuletzt etwas Wasser zum Ausspülen des Glasrohres in dieses treten, bringt den Inhalt des Blasebalges in eine Porzellanschale, filtriert nötigenfalls vom Ruß ab, oxydiert etwa vorhandenes SO_2 durch Kaliumpermanganat, entfernt den Überschuß des letzteren durch eine Spur Ferrosulfat, neutralisiert mit reinem Natriumcarbonat, setzt ein wenig Kaliumchromat zu und titriert mit $n/_{10}$- oder $n/_{100}$-Silbernitrat (S. 169, 892, 896). Jedes Kubikzentimeter $n/_{10}$-Silbernitrat = 0,003647 (log = 0,56194—3) g HCl.

Nach dem 35. Bericht der englischen Alkali-Inspektoren (für 1898) S. 11ff. wird seit einigen Jahren in dem Kautschuk-Aspirator eine Mischung von Wasser mit chlorfreiem Wasserstoffsuperoxyd verwendet, um die SO_2 sofort zu oxydieren; dann wird zuerst die Gesamtsäure mit Natriumcarbonatlösung titriert und darauf das Chlorid wie oben mit Silberlösung und Kaliumchromat bestimmt. Da sich hierbei gewisse Übelstände durch Mißfärbungen zeigten, infolge unvollständiger Oxydation von organischen Substanzen durch das Wasserstoffsuperoxyd, ferner durch seine reduzierende Einwirkung auf das Chromat und die Schwierigkeit, es chlorfrei zu erhalten, so wird jetzt wie folgt verfahren. Man titriert die Gesamtsäure wie bisher mit Natriumcarbonatlösung und Methylorange (bei durch Ruß sehr dunklen Lösungen nach Zusatz einiger Tropfen von Kaliumpermanganat); dann setzt man 0,5 g Calcium- oder Magnesiumcarbonat, darauf 5—10 Tropfen einer $5^0/_0$igen Ferrosulfatlösung hinzu, rührt eine Minute um, dekantiert oder filtriert und titriert dann mit Silbernitrat und Kaliumchromat wie gewöhnlich. Das entstehende Ferrocarbonat reißt suspendierte organische Stoffe nieder, und in der so neutralisierten Lösung wirkt das H_2O_2 nicht reduzierend auf Chromate. In Kupferwerken wird hierbei auch alles Arsen und Kupfer mit ausgefällt.

Übrigens muß man bei Verwendung des Kaliumpermanganats zur Oxydation von organischer Substanz vorsichtig sein, da das entstehende Mangansulfat das Chromat reduzieren kann und dann grüne Färbungen entstehen. Dies tritt nicht ein, wenn man, wie oben, absolut neutrale Lösungen herstellt.

Wenn irgend welche Schwierigkeiten der von den Inspektoren erwähnten Art eintreten, wird man am besten mit Salpetersäure oxydieren und das Chlorid nach Volhard (S. 169) titrieren.

Selbstverständlich kann man auch eine kontinuierliche Absaugung vermittels eines großen Aspirators einrichten, wie bei den Schwefel-

säure-Austrittsgasen beschrieben (S. 815). Sehr viel kommt auf die Wahl eines richtigen Gefäßes zur Absorption der Dämpfe an, worüber man S. 763ff. vergleiche. Hier wird namentlich die von den englischen Alkaliinspektoren konstruierte Absorptionsflasche (Fig. 9, S. 764) am Platze sein.

Prüfung der Gase bei Hargreaves-Verfahren.

Bei diesem Verfahren (Lunge, Sodaindustrie, 3. Aufl., II., 180) werden bekanntlich Schwefelkies- (oder Blende-) Röstgase durch heißes Kochsalz geleitet, das in eisernen Zylindern aufgehäuft ist, wodurch das NaCl in Na_2SO_4 übergeht. Der Fortschritt des Verfahrens wird verfolgt, indem man an den Übergangsstellen zwischen den einzelnen Zylindern Gasproben absaugt und diese in folgender Weise untersucht:

a) Gesamtacidität, am besten nach dem Verfahren von Lunge (S. 763).

b) Gehalt an Schwefeldioxyd, nach Reich (S. 757).

c) Gehalt an H Cl, zu bestimmen in der für a) genommenen Probe durch Titrieren mit Silbernitrat nach Mohr (S. 169) oder Volhard (S. 169).

Die Probe a zeigt durch Abzug von b und c, wieviel SO_3 in den Gasen vorhanden war.

Für laufenden Betrieb kann man auch entweder a oder b fortlassen und sich mit einer dieser Proben neben c begnügen.

Eigenschaften der Salzsäure.

Die Stärke der Säure wird meist nur mit dem Aräometer ermittelt. Der Gebrauch des Twaddellschen Aräometers hat bei Prüfung von Salzsäure den praktischen Vorteil, daß die Grade Twaddell bei den Säuren gewöhnlicher Konzentration ziemlich mit dem Prozentgehalt an HCl zusammenfallen. Die unten folgende Tabelle von Lunge und Marchlewski (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 135; 1891) gibt für die gefundenen spezifischen Gewichte (reiner Salzsäure!) die entsprechenden Grade Baumé und Twaddell (2 Grade Twaddell = 1 Densimetergrad von Fleischer), die Prozente an HCl, an 18, 19, 20, 21 und 22grädiger Säure, sowie die im Liter Säure enthaltenen Gewichte HCl und der eben genannten Säuren (von 18—22° B) an.

Mittels folgender kleinen Tabelle kann man bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° (jedenfalls auch noch etwas über und unter diesen Grenzen) die gefundenen Volumgewichte auf 15° zurückführen, indem die in dieser Tabelle angeführten Größen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden.

Spez.	Gew.	1,000—1,040:	± 0,0002
,,	,,	1,041—1,085:	0,0003
,,	,,	1,086—1,120:	0,0004
,,	,,	1,121—1,155:	0,0005
,,	,,	1,156—1,200:	0,0006

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Konzentration nach Lunge und Marchlewski.

Volum-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			% HCl	% 18gräd. Säure	% 19gräd. Säure	% 20gräd. Säure	% 21gräd. Säure	% 22gräd. Säure	HCl	Säure von 18° B	Säure von 19° B	Säure von 20° B	Säure von 21° B	Säure von 22° B
1,000	0,0	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	1	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	2	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,076	0,064	0,061
1,015	2,1	3	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	4	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	6	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	7	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	8	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	9	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	10	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	11	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	12	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	13	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	14	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	15	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
1,080	10,6	16	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
1,085	11,2	17	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523
1,090	11,9	18	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17	0,197	0,701	0,659	0,615	0,587	0,558
1,095	12,4	19	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	20	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	21	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	22	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	23	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	24	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	25	24,78	88,06	82,74	77,19	73,74	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	26	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	27	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	28	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0		28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	29	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	30	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0		29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,4	31	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	32	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0		32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	33	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	34	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0		33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	35	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	36	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	37	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	38	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	39	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

M. Liebig (Post, Chem.-techn. Anal. 2. Aufl. I, 768) bringt für jeden Grad über oder unter 15° bei Ermittelung der Stärke der Salzsäure mittels Baumé-Spindeln folgende Korrektion an:

für Salzsäure von	0— 4°	Bé	± 0,07° Bé
,, ,, ,,	4—18°	,,	0,06° ,,
,, ,, ,,	18—20°	,,	0,05° ,,

Kremers (Pogg. Ann. 108, 115; 1859) hat eine Tabelle über Veränderung des Volumgewichtes der Salzsäure durch Temperaturänderungen von 0°—100° (Normaltemperatur 19,5°) mitgeteilt. Die neueste Tabelle ist von P. Fuchs (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 753; 1898).

Nachweis der einzelnen Verunreinigungen

(wobei die Krauchschen und Merckschen Prüfungen, welche sich ausschließlich auf Acid. hydrochloric. purum conc. beziehen, mit einem * kenntlich gemacht sind).

a) Rückstand*. 10 g hinterlassen beim Verdunsten einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Nach Krauch bietet die Herstellung einer absolut chemisch reinen Salzsäure große Schwierigkeiten; er fand beim Verdunsten von 50 g in der Porzellanschale stets ca. 1 mg Rückstand (wahrscheinlich Kalk aus dem Porzellangefäße und Schwefelsäure).

b) Schwefelsäure*. α) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Bariumchlorid zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaktion.

β) 500 g werden langsam auf dem Wasserbade auf ca. 1 ccm verdunstet und im Rückstand etwaige Schwefelsäure (unter Anwendung eines aschenfreien Filters) bestimmt. Es darf dabei nicht mehr als 12 mg $BaSO_4$, entsprechend 1 mg H_2SO_4 pro 100 g Salzsäure gefunden werden.

Krauch bemerkt hierzu, daß er bei Untersuchung verschiedener Proben Acid. hydrochloric. puriss. des Handels fast kein einziges Muster nach letzterer genauer quantitativer Bestimmung vollständig schwefelsäurefrei gefunden habe. Viele Muster zeigten sogar bei der gewöhnlichen (ersten) Probe durch Verdünnen mit Wasser, also ohne vorheriges Verjagen der Säure, schon Schwefelsäurereaktion, was jedenfalls zu beanstanden ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure hat man, wenn man das längere Zeit dauernde Abdampfen bei technischen Analysen der Rohsäure vermeiden will, mit reiner Soda (nicht Ammoniak) beinahe zu neutralisieren und dann mit Bariumchlorid zu fällen. Jeder Gewichtsteil $BaSO_4$ entspricht 0,3430 (log = 0,53526 — 1) Tln. SO_3.

Für schnelle, ungefähre, zur Betriebskontrolle geeignete Bestimmung der Schwefelsäure in Salzsäure hat Lunge schon früher eine Abschätzung der durch Bariumchlorid hervorgebrachten Trübung vorgeschlagen. Rürup (Chem. Ztg. 18, 225; 1894) führt dies in etwas anderer Form folgendermaßen aus. Man benutzt unten geschlossene Glasröhren von 6 mm Weite, die sich oben auf 15 mm erweitern und mit Gummistopfen

geschlossen sind. Der zylindrische, 6 mm weite Teil ist 250 mm lang und wird in folgender Weise mit Teilung versehen. Man bereitet durch Mischung Säuren von verschiedenen Schwefelsäuregehalten, 0,4, 0,6 usw. bis 3,0% SO_3, 10 ccm von jeder, erhitzt jedes Muster zum Sieden, gießt sie in die Röhrchen ein, neutralisiert beinahe mit konzentriertem Ammoniak, fällt mit heißer Bariumchloridlösung und läßt absitzen. An der Stelle des Glases, bis zu der der Niederschlag reicht, macht man eine Marke, die zugleich die Prozente SO_3 angibt. Hat man einmal die Röhrchen so graduiert, so benutzt man sie später genau wie bei der Graduierung, indem man mit 10 ccm der zu prüfenden Salzsäure anfängt, mit NH_3 fast neutralisiert, zum Kochen erhitzt, in eines der Röhrchen gießt, 5 ccm gesättigte $BaCl_2$-Lösung zugibt, den Gummistopfen aufsetzt, gut schüttelt und nach 5 Minuten das Volum des Niederschlages abliest. Dieses Verfahren soll bis auf 0,05% genau sein.

c) Arsen. Bei der Wichtigkeit, welche der Nachweis von Arsen in der Salzsäure nicht allein für gerichtlich-chemische Untersuchungen, sondern auch für die verschiedensten analytischen und technischen Anwendungen bietet, besprechen wir die hierher gehörigen Methoden etwas ausführlicher, wobei auch auf die Ermittelung des Arsens in Schwefelsäuren, S. 842 verwiesen werden muß.

α) Nach Krauch ist eine Salzsäure, welche die nachfolgende Probe aushält, für die meisten analytischen Zwecke genügend rein.

10 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und vorsichtig mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglase überschichtet; nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte als in der Wärme (Arsensäure) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring. Empfindlichkeit = 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure, also $^1/_{20}$ mg in der Probe.

β) Nach der Pharm. Germ. V. wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung (5 Tl. kristallisiertes Zinnchlorür werden mit 1 Tl. Salzsäure zu einem Brei angerührt, worauf letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und filtriert wird) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

γ) Die Hagersche Kramatomethode (Pharm. Zentralbl. 1884, 265) ist bei guter Empfindlichkeit rasch und einfach auszuführen. Man verdünnt einige Kubikzentimeter der Salzsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser und versetzt mit wenig oxalsaurem Ammoniak. Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf einem (vorher mit nassem Sand blank geriebenen und dann getrockneten) Messingblech eingetrocknet und hierauf nur so weit erhitzt, daß kein Ammonsalz zur Verdampfung gelangt. Ein grauer oder bei mehr Arsen roter bis schwarzer Fleck zeigt die Gegenwart des ersteren an.

δ) Ein scharfer Arsennachweis in der Salzsäure wurde von Schlickum (Chem. Ind. 9, 92; 1886) angegeben. Bringt man ein winziges Kryställchen (0,01—0,02 g) Natriumsulfit in eine Lösung von 0,3—0,4 g Zinnchlorür und 3—4 g Salzsäure, so entwickelt sich neben SO_2 auch H_2S (infolge der Reduktion der SO_2 durch Zinnchlorür). Über-

schichtet man diese Lösung vorsichtig mit arsenhaltiger Salzsäure, so entsteht — selbst bei $^1/_{20}$ mg arseniger Säure — sofort auf der Grenzlinie beider Schichten ein gelber Ring von As_2S_3, der sich allmählich nach oben verstärkt und bei $^1/_2$ mg arseniger Säure in wenig Minuten die ganze Säureschicht gelb färbt. (Bei Gegenwart von Arsensäure verläuft die Reaktion langsamer.) Bedingungen für das Gelingen dieser Probe sind: ein Minimum angewendeten Natriumsulfites und starke Salzsäure, worin Schwefelantimon nicht zur Ausscheidung gelangt. Man erkennt nach dieser Probe noch $^1/_{20}$ mg arseniger Säure.

Die beiden nachfolgenden Prüfungsvorschriften eignen sich besonders zur Feststellung der absoluten Abwesenheit von Arsen in für gerichtlich-chemische Untersuchungen verwendeter Salzsäure.

ε) Die Methode von Otto (Ausmittelung der Gifte, 1884, 146). Mehrere Liter Acid. hypochloric. puriss. des Handels werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von so viel Wasser, daß das spez. Gewicht höchstens 1,104 beträgt, in Porzellanschalen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in dem Marshschen Apparat geprüft.

ζ) Die Gutzeitsche Probe (S. 849) ist zwar außerordentlich scharf, indem man mittels derselben noch $^1/_{1000}$ mg As_2O_3 erkennen kann, allein sie erfordert peinlichstes Einhalten einer ganzen Reihe von Vorsichtsmaßregeln. Es soll insbesondere die Wasserstoffentwicklung nur schwach sein. Die Salzsäure muß frei von schwefliger Säure sein, eventuell von dieser vorher durch Brom befreit werden; das Zink endlich muß absolut chemisch rein sein, da Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff das Silbernitratpapier ähnlich dem Arsenwasserstoff verändern.

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in der Rohsalzsäure werden 100 ccm Salzsäure nach der Methode von Koelsch (vgl. S. 860) gravimetrisch oder titrimetrisch untersucht. Weniger rasch kann man entweder 20 g der Säure mit schwefliger Säure reduzieren, nach dem Austreiben der schwefligen Säure mit Natriumcarbonat neutralisieren, mit Natriumbicarbonat versetzen und mit Jod titrieren, oder man kann das mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelarsen nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff trocknen und wägen. Beide Methoden sind nicht einwurfsfrei; bei der letzteren ist man niemals sicher, wirklich reines As_2S_3 zu haben, weshalb M. Kretzschmar (Chem. Ztg. 15, 269; 1891) folgende Methode anwendet:

Man neutralisiert die stark verdünnte Lösung annähernd mit kohlensaurem Natron, versetzt mit etwas Ammoniak, gibt gelbes Schwefelammon hinzu, übersättigt mit chemisch reiner Salzsäure und leitet unter Erwärmen im Wasserbade zwei Stunden lang einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, nach welcher Zeit die Fällung, welche sonst 15—24 Stunden dauert, beendet ist. Das Schwefelarsen wird ausgewaschen, mit Kalilauge und Chlor oder vorteilhafter mit Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, aus schwachsaurer Lösung mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyro-

arseniat bestimmt. Auch diese letzte Form der Bestimmung kann Anlaß zur Ungenauigkeit der Resultate geben, da bei zu starkem Glühen die Gefahr des Entweichens von Arsen nicht ausgeschlossen ist, bei zu schwachem leicht ein Teil der Substanz sich der Umwandlung in Pyroarseniat entzieht.

Blattner und Brasseur (Chem. Ztg. 28, 211; 1904) haben die Methode von Seybel und Wykander (ebenda 26, 50; 1902) S. 852 zu einer quantitativen Arsenbestimmungsmethode umgewandelt. Man entnimmt von der zu analysierenden Säure 50 ccm und bringt sie in ein Becherglas von ungefähr 125 ccm. Am vorteilhaftesten ist es, wenn die Säure 20—22° Bé stark ist; sollte sie bedeutend schwächer sein, so ist es notwendig, sie durch Zusatz von reiner Schwefelsäure von 45 Bé auf obige Stärke zu bringen, sonst entstehen Fehler durch Löslichkeit des Arsentrijodids in der zu verdünnten Säure. Nun werden nach und nach unter Umrühren 5 ccm einer 30%igen Jodkaliumlösung zugegeben; etwa eine Minute nachher wird filtriert, indem man das Ganze in einen Trichter gießt, welcher mit einem kleinen Stück Baumwolle oder Glaswolle verschlossen ist. Bei ganz kleinen Mengen Niederschlag muß die Watte stärker eingepreßt werden, um das Durchgehen des Niederschlages zu verhüten. Zum Filtrate setzt man einige Tropfen Jodkaliumlösung, um sich zu überzeugen, daß alles Arsen ausgefällt ist. Sobald die Flüssigkeit vom Filter abgetropft ist, wird das Becherglas, welches den Niederschlag enthielt, mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure, welche 10% der 30%igen Jodkaliumlösung enthält, ausgeschwenkt und auf das Filter gegossen. Hierauf setzt man den Trichter mit dem Niederschlage auf einem etwa 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, gießt Wasser in das Becherglas, das zum Niederschlagen des Arsentrijodids gedient hat, um am Glase anhängend gebliebenes Arsentrijodid zu lösen; dieses Wasser wird auf den Niederschlag gegossen, und die Auflösung des Arsentrijodids durch mehr Wasser vollständig gemacht. Die wässerige Lösung, welche nun das Arsen als arsenige Säure neben Jodwasserstoff enthält, wird mit reinem Natriumbicarbonat leicht übersättigt, dann mit $n/_{10}$-Jodlösung austitriert. Ist das spezifische Gewicht der Säure = d, die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $n/_{10}$-Jodlösung = a, dann ergibt die Formel: $\frac{2a \times 0,00375}{d}$ die in der Säure enthaltenen Prozente Arsen.

Die Anwesenheit von Chlor, Eisenchlorid und Selen wirkt bei der Titration störend; dieser störende Einfluß wird behoben durch Zufügung einiger Tropfen einer stark konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in reiner Salzsäure von 20—22° Bé. Die Wirkung des Zinnchlorürs auf Arsenverbindungen, wobei Arsenzinn gefällt wird, tritt nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ein; trotzdem ist es ratsam, falls Zinnchlorür zugesetzt werden muß, unmittelbar nach diesem Zusatz die Fällung mit Jodkalium vorzunehmen.

Buchners Angaben über abnorm hohen Gehalt der rohen Säuren an Arsen werden von einem ungenannten Industriellen in Chem. Ztg. 15, 43; 1891 als durchaus zutreffend, wenigstens für gut geleitete Fabriken,

bezeichnet. Er teilt aus seinem Laboratoriumsjournale für Salzsäure folgende beliebig herausgegriffene Zahlen mit. In 100 kg Rohsäure sind enthalten: 2,4, 3,1, 10,4, 0,7, 4,7, 5,7, 9,7 g Arsen.

d) Eisen*. 5 g, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumrhodanidlösung keine rötliche Färbung.

Venable (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 699; 1889) empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxydsalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluß sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens reduziert man mit Zink, verdünnt mit einer großen Menge geprüften destillierten Wassers, versetzt mit etwas eisenfreier 20%iger Mangansulfatlösung und titriert mit einer $n/_{20}$-Permanganatlösung (1,5803 g im Liter), wovon 1 ccm = 0,002792 g (log = 0,44592 − 3) Fe. Gleichzeitig ermittelt man in einem zweiten Versuche die zur bleibenden schwachen Rosafärbung einer dem titrierten Flüssigkeitsvolumen genau gleichen Menge geprüften destillierten Wassers nötige Anzahl Kubikzentimeter der Permanganatlösung. Spuren von Eisen bestimmt man colorimetrisch, wie S. 857 beschrieben.

e) Schweflige Säure (nach Merck)*. 50 ccm Wasser werden mit einem Tropfen $n/_{10}$-Jodlösung und einigen Tropfen Stärkelösung blau gefärbt. Zu dieser Flüssigkeit fügt man eine Mischung von 5 g der zu prüfenden Salzsäure in 50 ccm Wasser. Nach dem Umschütteln soll die Flüssigkeit nicht entfärbt werden.

Bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid kann man schweflige Säure auch durch Schwefelwasserstoff (weiße Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel), oder durch Zinnchlorür (brauner Niederschlag von Zinnsulfür) nachweisen. Wenn sie quantitativ bestimmt werden soll, so oxydiert man durch Permanganat- oder Jodlösung. Noch sicherer bestimmt man nach der Oxydation durch diese Mittel (oder durch Wasserstoffsuperoxyd) die Gesamtschwefelsäure und zieht davon die nach b) gefundene ursprünglich vorhandene Schwefelsäure ab.

f) Gleichzeitige Prüfung auf schweflige Säure und arsenige Säure. Wird zugesetzte Jodlösung entfärbt, so ist eine der beiden Säuren vorhanden.

Man setzt alsdann nach Hilger (Jahresb. f. chem. Techn. 1875, 445) noch mehr Jodlösung bis zu einem Überschuß zu, gießt die Säure in ein Probierrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschließt das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier infolge der Bildung von Arsenwasserstoff. Trat keine Schwärzung ein, so prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf schweflige Säure, indem man erst die Schwefelsäure mit Bariumchlorid ausfällt und dann Jodlösung zu der filtrierten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure in der ursprünglichen Salzsäure entsteht hierbei eine neue Fällung von schwefelsaurem Baryt.

g) Salpetersäure. Nach Gottlieb (Chem.-Ztg. 30, 766; 1906) kann man kleine Mengen Salpetersäure in Handelssalzsäure mittels des Nitrometers (S. 188) bestimmen, in dem man 5—10 ccm der zu untersuchenden Salzsäure in das Nitrometer einsaugt, hierauf zweimal mit je 1—2 ccm reiner ca. 30⁰/₀iger Salzsäure nachspült und die Gasentwicklung durch Schütteln in Gang bringt.

h) Chlor*. 5 ccm sehr verdünnter frischer Stärkelösung werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und alsdann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der vorher mit Wasser verdünnten Salzsäure versetzt: es soll keine blaue Färbung eintreten. Ein etwaiger Gehalt des Jodkaliums an Jodat würde sich hierbei durch Blaufärbung vor Zusatz der verdünnten Salzsäure verraten. Eine andere Probe ist folgende. Man schüttelt die Säure in einer verschlossenen Flasche, nach Verdrängung der Luft aus dem darüber stehenden Raum durch Kohlendioxyd, mit einem Span völlig blanken Kupfers. Bei Gegenwart von Chlor wird Kupfer aufgenommen und kann durch Ferrocyankalium usw. nachgewiesen werden. Für gewöhnlich genügt schon Erwärmen der Salzsäure und Einhalten eines Streifens von Jodkalium-Stärkepapier in die Dämpfe; eine sofortige Bläuung zeigt freies Chlor an.

Meistens ist das Chlor als Nitrosylchlorid NOCl vorhanden, das ebenfalls auf Kupfer wirkt. Es läßt sich durch das Griessche Reagens (S. 840 und 853) nachweisen, wenn nicht zuviel schweflige Säure anwesend ist. In diesem Falle muß man vor der Prüfung die schweflige Säure mit Jodlösung oxydieren.

i) Jod als freies Jod oder Jodwasserstoff läßt sich durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, im Falle der Anwesenheit von Jodwasserstoff nach vorheriger Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

k) Selen gibt bei der Probe von Reinsch auf Kupferblech dieselbe Farbe wie Arsen; erhitzt man jedoch das Blech in einer trockenen Probierröhre, so bekommt man bei Gegenwart von Selen ein Sublimat, das sich in Schwefelsäure mit braungrüner Farbe löst (Drinkwater, Jahresber. f. chem. Techn. 1884, 348).

Nach Reidemeister (zitiert in Lunges Handb. d. Sodaindustrie, II, 588) findet man rotbraune Absätze von Selen aus der Ofensäure, aber nie aus der Pfannensäure.

l) Kalk (nach Merck)*. 20 ccm Salzsäure mit 20 ccm Wasser verdünnt, mit 50 ccm Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,96) und einigen Kubikzentimetern Ammonoxalatlösung versetzt, sollen auch nach 2stündigem Stehen keine Bildung von Calciumoxalat ergeben.

m) Bestimmung des Chlorwasserstoffs. 10 ccm der Säure, deren spezifisches Gewicht bekannt sein muß, werden mit einer genauen Pipette abgemessen, mit destilliertem Wasser auf 200 ccm verdünnt und davon wieder 10 ccm abgemessen; oder aber statt dessen etwa 1 g in der Säurepipette, Fig. 25, S. 870 abgewogen, in Wasser einlaufen gelassen und vollständig zum Titrieren verwendet. Man versetzt die Probe mit chloridfreier Soda, bis die Reaktion neutral oder

schwach alkalisch geworden ist. Man wird diesen Punkt schnell und ohne wesentlichen Verlust durch Tüpfeln treffen können, wenn man nach dem spezifischen Gewicht der Säure deren Gehalt aus der Tabelle S. 903 ermittelt und die entsprechende Menge Sodalösung aus einer Bürette zusetzt. Dann versetzt man mit ein wenig Lösung von neutralem chromsaurem Kali und titriert mit $n/_{10}$-Silberlösung bis zur deutlichen, aber schwachen, auch nach dem Umschütteln verbleibenden Rosafärbung (S. 169). Von der verbrauchten Lösung zieht man für den zur Erzielung der Färbung erforderlichen Überschuß 0,2 ccm ab. Der Rest, multipliziert mit 0,7294 (log = 0,86297—1) und dividiert durch das spezifische Gewicht der Salzsäure im Falle der Verdünnung oder bei direkter Einwage mit 36,47 (log = 1,56194) multipliziert, gibt bei Anwendung oben angeführter Verdünnung deren Prozentgehalt an HCl.

Oder aber man titriert nach der Volhardschen Methode, S. 169.

Bei Anwesenheit von Metallchloriden, welche jedoch nur ausnahmsweise in merklicher Menge vorkommen, würde obiges unrichtige Resultate geben. Man bestimmt dann die Gesamtsäure, wie S. 853 für Schwefelsäure beschrieben, bestimmt die Schwefelsäure nach S. 904 und zieht sie von der Gesamtsäure ab. Man kann dieses Verfahren natürlich von vornherein auch bei Abwesenheit metallischer Chloride einschlagen.

Fabrikation der Soda.

Von

Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt.

I. Sodafabrikation nach Leblanc[1]).

A. Rohstoffe.

1. Sulfat. Die analytische Prüfung desselben ist bereits S. 896ff. beschrieben. Nicht minder wichtig ist die Begutachtung des Sulfats nach äußerem Aussehen und Verhalten. In Lunges Handb. d. Soda-ind., 3. Aufl. II, 443 sind für das zur Sodaschmelze bestimmte Sulfat folgende Regeln aufgestellt. Das Sulfat muß so porös und feinpulverig oder doch „schwammig" als möglich sein, oder die vorhandenen Knollen müssen sich doch ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grobkrystallinische Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige, gelblich oder rein weiße Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im Innern weiße Stücke (Sauen) verdächtig. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat gibt keine gute Soda, selbst wenn es 97% stark ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird verschlechtert, wenn es so stark geröstet wird, daß das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rotes Eisenoxyd übergegangen ist. Solches „fuchsiges" Sulfat macht nie gute Soda. Ein gutes Sulfat soll immer etwas sauer reagieren, aber nicht über $1^1/_2$ bis höchstens 2% Säure (als SO_3 berechnet) halten: dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $^1/_2$ bis höchstens 1% Natriumchlorid enthalten. Ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Calcinierofen kommt, gibt nicht so gute Soda wie solches, das einige Zeit lang gelegen hat. Schon äußerlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmäßigkeiten zeigt, sieht das-

[1]) Die Darstellung dieses Abschnittes ist trotz der stark verminderten technischen Bedeutung der Leblancsoda-Industrie auch in die vorliegende Auflage des Werkes aufgenommen worden, weil hierbei eine Reihe von Methoden geschildert werden, welche sonst an anderer Stelle ebenfalls gebracht werden müßten. Vgl. auch Fußnote S. 3.

jenige, welches in einem großen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz feinkörnig und gleichmäßig aus. Wahrscheinlich geht bei dem in Haufen zusammenliegenden Sulfat noch eine nachträgliche Aufschließung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich

2. Das Calciumcarbonat wird in Form von Kalkstein, Kreide oder trockenem Calciumcarbonat-Schlamm, der vom Chance-Prozeß (siehe unter „Sodarückstand") oder von der Fabrikation der kaustischen Soda nach dem Kalkverfahren herrührt, angewendet.

Schädliche Bestandteile des Kalksteines für den Sodaschmelzprozeß sind in erster Linie Magnesia (dolomitische Kalksteine sind also unbrauchbar), dann Ton, Sand und Eisen. Letztere drei Bestandteile gehen in wasserunlösliche Doppelsilicate mit der Soda ein und führen deshalb zu Sodaverlusten. Ganz unschädlich sind organische Substanzen bituminöser Art, durch welche viele Kalksteine blau bis selbst schwarz gefärbt werden.

Die analytische Untersuchung erstreckt sich in der Regel nur auf Feuchtigkeit, Unlösliches (in Salzsäure), Kalk und nötigenfalls Magnesia und wird ganz, wie im nächsten Abschnitte (Chlorkalkfabrikation) beschrieben, angestellt.

3. Reduktionskohle. Meist verwendet man Steinkohle, seltener Braunkohle, Holzkohle, Koks u. dgl. Bei der Probeziehung sind die S. 8 und 417ff. gegebenen Regeln streng zu beobachten. Man macht folgende Bestimmungen.

a) Feuchtigkeit. Damit nicht schon während der Zerkleinerung Wasser entweicht, wird das Muster so schnell wie möglich und nur auf Bohnengröße zerkleinert und dann 100—200 g zwei Stunden lang auf nicht über 110° erhitzt, bei ganz mäßigem Luftwechsel, weil sonst zu viel flüchtige „bituminöse" Bestandteile entweichen, andererseits aber auch durch Oxydation Gewichtszunahme eintreten kann. Man benutzt zweckmäßig ein Luftbad, dessen obere Öffnung (Schornstein) nur wenig geöffnet ist, oder ein Toluoldampfbad. Noch weit sicherer ist Erhitzen im trockenen Kohlendioxydstrome.

b) Koksrückstand, d. i. die nicht vergasbaren Bestandteile (nach Muck). Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle schnell in einem mindestens 30 mm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenschen Brenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen (was nur einige Minuten dauern soll), läßt erkalten und wägt. Der Platintiegel muß auf einem dünnen Drahtdreieck ruhen und sein Boden höchstens 3 cm von der Brennermündung der Lampe entfernt sein. (Bei kleinerer Flamme, dickerem Drahtdreieck usw. fällt die Koksausbeute zu hoch aus.) Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man sie auf aschenfreie Kohle oder Koks beziehen. Gute Flammofenkohle soll 60—70% Koksausbeute ergeben.

c) Asche. Bei Braunkohle und Torf ist ihre Bestimmung sehr einfach. Koks erfordert sehr hohe Temperatur; am schwersten ist die

Veraschung bei backender Steinkohle, welche man sehr fein pulvern und ganz langsam erwärmen muß, damit die flüchtigen Bestandteile entweichen, ohne daß das Pulver zu Koks zusammenbäckt.

Über die Ausführung der Aschenbestimmung bei Einzelanalysen vgl. S. 419.

Wenn öftere Proben zu machen sind, ist es vorzuziehen, die Einäscherung entweder in einer Platin- oder selbst Porzellanschale mittels einer Muffel (hierzu eignen sich besonders solche mit Quarzglaseinsatz) oder noch schneller in einem Platinschiffchen vorzunehmen, das in einer Porzellanröhre im Sauerstoffstrom erhitzt wird. Im letzteren Falle wendet man die Kohle oder Koks in Stückchen an, da bei feinem Pulver die untersten Teile desselben mit dem Sauerstoff zu wenig in Berührung kommen.

Bei neuen Kohlensorten ist nicht nur der Gesamtgehalt an Asche festzustellen, sondern in dieser auch Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd nach den Regeln der Silicatanalyse zu bestimmen.

d) Schwefel (nach Eschka) (s. S. 427).

e) Stickstoff wird durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen des Ammoniaks in titrierter Schwefelsäure nach den Regeln der organischen Elementaranalyse bestimmt oder nach der S. 424 ff. beschriebenen Methode von Kjeldahl. Am richtigsten ist die Bestimmung nach Dumas (S. 425). Im vorliegenden Falle ist diese Bestimmung viel wichtiger als für Feuerungskohle, da bei zu hohen Gehalten (über 1,5%) zu starke Bildung von Cyaniden auftritt.

B. Betriebskontrolle.

1. Die Rohsodaschmelze.

Noch wichtiger als die chemische Analyse, die durch die Unmöglichkeit, eine wirkliche Durchschnittsprobe nehmen zu können, an Bedeutung einbüßt, deshalb aber natürlich in keiner Weise vernachlässigt werden darf, ist die Prüfung der Rohsodablöcke mit dem bloßen Auge.

Schwarze Schmelzen sind nicht lange genug in Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Rote (verbrannte) Schmelzen enthalten viel Schwefelnatrium, von dem die rote Farbe herrührt.

Die Rohsodaschmelze wird täglich auf ihren Gehalt an freiem Kalk [1]), Gesamtkalk, Schwefelnatrium, schwefelsaurem und kohlensaurem Natron untersucht. Außerdem bestimmt man mehr oder weniger häufig Ätznatron und Chlornatrium. Das als Na_2CO_3, Na_2S und NaOH vorhandene Natron wird auf Na_2SO_4 umgerechnet und zu dem als solches vorhandenen Na_2SO_4 hinzuaddiert, wodurch man das „Gesamtnatron, ausgedrückt als Na_2SO_4“, erhält und dem gefundenen Gesamtkalk gegenüber-

[1]) Diese Bestimmung ist wichtig, weil ohne die Gegenwart einer gewissen Menge freien Kalkes, welcher beim Lösen der Sodaschmelze letztere durch die treibende Kraft des Löschens auseinandertreibt, der Auslaugungsprozeß sehr unvollständig vor sich geht.

stellen kann, und wodurch man eine Kontrolle darüber erhält, daß die Mischungsverhältnisse beim Schmelzen die richtigen gewesen sind.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Bestandteile verfährt man wie folgt [1]). 50 g einer Durchschnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich in einem Mörser zerrieben (in den Fabriken kann man manchmal mechanische Vorrichtungen für solche Zwecke herstellen), in einen Halbliterkolben gebracht und mit lauwarmem destillierten Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden war, übergossen, wobei man — was wesentlich ist! — gleich anfangs schüttelt und das Schütteln noch während zweier Stunden öfters fortsetzt. Ohne baldiges und gründliches Schütteln bildet sich an dem Boden ein fester, später nicht mehr zu zerteilender Kuchen.

a) Trübes Gemisch: 1. Freier Kalk. Nach zwei Stunden füllt man den Kolben bis zur Marke an und entnimmt nun zunächst nach gründlichem Durchschütteln Proben von je 5 ccm zur Bestimmung von freiem Kalk und Gesamtkalk. Für beide Bestimmungen bedient man sich am besten nicht einer Pipette mit langer, dünner Ablaufröhre, welche sich leicht durch den Sodaschlamm verstopft, sondern einer Pipette, deren Gefäß sofort in die Auslaufspitze übergeht (Fig. 1) [2]).



Fig. 1. Pipette.

Man spritzt den außen anhängenden Schlamm ab, entleert die Pipette in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt einen Überschuß von Bariumchlorid und einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert nun mit $n/_5$-Salzsäure, bis die Rötung eben verschwunden ist (vgl. S. 110). Jedes Kubikzentimeter der Säure = 0,005607 (log = 0,74873 — 3) g CaO. Die Einzelproben geben, wenn man immer gut durchschüttelt, durchaus übereinstimmende Resultate.

2. Gesamtkalk. Diese Bestimmung beruht darauf, daß man den in Chlorcalcium übergeführten Kalk in wieder neutral gemachter Lösung mit $n/_5$-Natriumcarbonat in Calciumcarbonat überführt und den Überschuß des Natriumcarbonats mit $n/_5$-Salzsäure zurücktitriert. Man versetzt 5 ccm der durchgeschüttelten Flüssigkeit von Nr. 1 in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, bis alle Gase ausgetrieben sind. Nach Abkühlung setzt man einen Tropfen Methylorange zu und neutralisiert ganz genau mit Natriumcarbonatlösung, bis die rötliche Farbe eben verschwunden ist. Nun setzt man von der $n/_5$-Sodalösung 30 bis 40 ccm zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Jetzt ist aller Kalk als Calciumcarbonat gefällt, allerdings auch etwaiges Eisenoxyd, Tonerde

[1]) Lunge und Berl, Taschenbuch S. 212; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 570; 1890; Sodaindustrie, 3. Aufl.

[2]) C. Desaga in Heidelberg liefert auch Pipetten von 5, 10, 20 und 50 ccm mit weiter Ausflußspitze, aber gewöhnlicher langer und dünner Ablaufröhre, welche namentlich für Analysen von Kalkmilch und ähnlichen kalk- oder schlammhaltigen Flüssigkeiten bestimmt sind.

und Magnesia, deren Menge aber so gering ist, daß sie für vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Man ermittelt nun das nicht verbrauchte Natriumcarbonat, indem man alles in einen 200-ccm-Kolben spült, bis zur Marke auffüllt, 100 ccm abfiltriert und mit $n/_5$-Salzsäure (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Methylorange) zurücktitriert.

Die verbrauchte Menge sei = n. Der Gesamtkalk ist dann (30 minus 2 n) × 0,005607 CaO oder als $CaCO_3$ berechnet: (30 — 2n) × 0,01001 $CaCO_3$.

Diese beiden, wohlverstanden immer mit der trüben, gut aufgeschüttelten Flüssigkeit vorgenommenen Proben geben keine genauen Resultate und können nur zur Orientierung dienen, um so mehr, weil man unmöglich ein wirkliches Durchschnittsmuster von Rohsoda erhalten kann. Dies gilt aber von allen mit Rohsoda gemachten Bestimmungen, weshalb sie stets durch die Besichtigung der Blöcke selbst ergänzt werden müssen (S. 913).

b) Klare Lösung: Nach Entnahme der für obige Proben bestimmten Flüssigkeitsmengen läßt man den Halbliterkolben gut verschlossen stehen, bis die Lauge vollständig klar geworden ist, und entnimmt nun die Proben für die folgenden Bestimmungen.

1. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titriert (S. 97). Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesamtgehalt an Na_2CO_3, NaOH und Na_2S. Wenn man die in Nr. 2 und 3 gefundenen Mengen hiervon abzieht, bekommt man die Menge des Natriumcarbonats, nämlich 0,0530 (log = 0,72432 — 2) g für jeden Kubikzentimeter der Normalsäure. (Die durch kleine Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 verursachte Ungenauigkeit kann vernachlässigt werden.)

2. Ätznatron wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100-ccm-Kolben mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt (hierzu werden 10 ccm einer 10%igen Lösung von $BaCl_2 + 2H_2O$ stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke zufügt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettiert 50 ccm der obenstehenden klaren Flüssigkeit ohne Filtrieren heraus (das Filtrierpapier adsorbiert eine merkliche Menge von Barytsalz), läßt abkühlen und titriert mit Methylorange und Normalsalzsäure. Noch einfacher und sogar genauer (S. 110) kann man gleich die Flüssigkeit (10 ccm) mit Niederschlag titrieren, wenn man als Indicator Lackmus oder am besten Phenolphthalein anwendet, wo dann der Umschlag eintritt, wenn alles Ätzkali gesättigt ist. Jedes Kubikzentimeter der Säure zeigt 0,04001 (log = 0,60217 — 2) g NaOH in 1 g, d. i. der wirklich angewendeten Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Ätznatron bestimmt. Die etwa vorhandene, äußerst geringe Menge von SiO_2 kann hier nicht wie bei Schmelzsoda (s. d.) störend wirken.

3. Natriumsulfid. Man verdünnt 10 ccm der Lösung mit durch Auskochen von Sauerstoff befreitem Wasser auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titriert schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator. Starke Verdünnung vor dem Ansäuern ist

erforderlich, andernfalls treten wesentliche Schwefelwasserstoffverluste auf. Einwandfreier titriert man, indem man die verdünnte Lösung in die angesäuerte Jodlösung einfließen läßt. Wenn man $n/_{10}$-Jodlösung (12,692 g J im Liter) anwendet, entspricht jedes Kubikzentimeter derselben 0,003903 (log = 0,59140 — 3) g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,2519 g J im Liter anwenden, von der jedes Kubikzentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der $n/_{10}$-Lösung kann man die verbrauchten Kubikzentimeter, durch 10 dividiert, sofort auf die in Nr. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Ein genaueres Verfahren (von Lestelle), das bei der Analyse der Handelssoda beschrieben werden wird, ist hier unnötig. Eine ausführliche Arbeit über die Bestimmung des Sulfidschwefels rührt von Marchlewski (Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 403; 1893) her.

Die anderen Schwefelverbindungen (außer Sulfat) braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen; ihre Trennung wird bei „Sodamutterlaugen" beschrieben werden.

4. Natriumchlorid. Man neutralisiert 10 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63,02 g HNO_3 im Liter) gerade so viel Kubikzentimeter zusetzt, als in Nr. 1 verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, filtriert von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titriert mit Silberlösung. Man kann auch mit Salpetersäure von beliebiger Stärke im Überschuß versetzen und nach dem Wegkochen des H_2S mit Natriumcarbonat oder Bicarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion abstumpfen. Oder aber man titriert nach Volhard mit Rhodanammonium und Eisenalaun als Indicator (S. 169), wo dann die Salpetersäure im Überschuß angewendet werden kann. Jedes Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Silberlösung zeigt 0,005846 (log = 0,76686 — 3) g NaCl an; von einer im Liter 2,9061 g $AgNO_3$ enthaltenen Lösung zeigt 1 ccm 0,001 g NaCl an.

5. Schwefelsaures Natron. Man säuert 20 ccm mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen und versetzt mit heißer Bariumchloridlösung. Bei der geringen Menge des $BaSO_4$-Niederschlages kann man ihn gleich auf dem Filter mit heißem Wasser auswaschen, das Filter feucht in den Platintiegel bringen und glühen. Jeder Gewichtsteil $BaSO_4$ entspricht 0,6086 (log = 0,78431 — 1) Gewichtsteilen Na_2SO_4.

Bei dieser Ausführung des gewichtsanalytischen Verfahrens, unter Benutzung der S. 27 für das Abwägen und Tarieren beschriebenen Vorteile, wird man wohl ebenso schnell wie mit den S. 707 ff. erwähnten maßanalytischen Methoden und jedenfalls erheblich genauer arbeiten können.

6. Ein Durchschnittsmuster der sämtlichen Schmelzen wird durch Zusammengießen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlendioxyd carbonatiert, filtriert, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3, Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

2. Rohsodalauge.

Diese Lauge soll nicht braun oder grün, sondern möglichst hellgelb gefärbt sein. Ihre Stärke soll 30—32° Bé betragen (warm gemessen). Da sie beim Erkalten reichliche Krystalle ausscheidet, so muß sie noch im warmen Zustande untersucht bzw. bis dahin an einem etwa 40° warmen Orte aufbewahrt werden. Man entnimmt am besten ohne Verdünnung der Lauge kleine Proben (2—5 ccm) mit genauen Pipetten, was die Arbeit sehr beschleunigt. Damit werden folgende Bestimmungen gemacht.

Zunächst bestimmt man das spezifische Gewicht mittels des Aräometers, und zwar notwendigerweise im warmen Zustande (s. o.). Man kann, wenn man gleichzeitig die Temperatur beobachtet, hieraus, wie Lunge (Chem. Ind. 4, 376; 1881) gezeigt hat, mit großer Annäherung den Gehalt der Rohlauge an Trockensubstanz ermitteln, da dieser fast genau mit dem Gehalte gleich schwerer Laugen von reinem Natriumcarbonat übereinstimmt, wie er aus den später folgenden Tabellen hervorgeht.

Die chemische Untersuchung der Rohsodalauge umfaßt folgende Bestimmungen:

a) Natriumcarbonat. Man titriert 2 ccm mit Normalsalzsäure. Bei Anwendung von Methylorange setzt man zur Abkühlung vorher etwas kaltes Wasser zu. Von der gefundenen Zahl zieht man die unter b) und $^1/_{10}$ der unter c) gefundenen Zahl ab.

b) Ätznatron. Man wendet 2 oder 5 ccm an und verfährt im übrigen genau nach S. 915.

c) Schwefelnatrium. Wird in 2 ccm genau nach S. 915 bestimmt. Der durch andere niedere Schweflungsstufen verursachte Fehler kann vernachlässigt werden.

d) Schwefelsaures Natron. 2 ccm werden nach S. 916 behandelt.

e) Gesamt-Schwefel. 5 ccm Lauge werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure oxydiert; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtriert man und fällt mit Bariumchlorid.

f) Chlornatrium. 2 oder 5 ccm werden auf die S. 916 angegebene Weise neutralisiert und titriert.

g) Ferrocyannatrium. Zur Bestimmung kann man die de Haënsche Permanganat-Methode anwenden (Bildung von Berlinerblau, Zersetzen desselben mit Natronlauge auf dem Filter und Titrieren des rückgebildeten Ferrocyannatriums im Filtrate), besser jedoch die viel schneller fördernde Hurtersche Kupfervitriol-Methode in der hier angegebenen Modifikation. Diese Methode in ihrer ursprünglichen Fassung (Chem. News 39, 25; 1873) litt an dem Übelstande, daß die im Überschuß zugesetzte Chlorkalklösung ein langwieriges Austreiben des Chlors notwendig machte, wobei leicht Zersetzung des gebildeten Ferricyannatriums eintrat. Lunge und Schäppi (Chem. Ind. 4, 370; 1881) vermeiden dies dadurch, daß sie gerade nur die zur Oxydation nötige Menge Chlorkalklösung hinzusetzen. Die Hurter-Lunge-

Schäppische Methode wird wie folgt ausgeführt. Man entnimmt 20 ccm der Lauge oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einen weißen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berlinerblau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydiert und dabei auch alles Ferrocyan in Ferricyan umgesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Überschuß schadet nichts; wenn man aber zu viel Überschuß davon angewendet hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beendigen kann.

Zu der oxydierten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette $n/_{10}$-Kupferlösung (enthaltend 3,1785 g Cu oder 12,486 g krystallisierten Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3Fe_2Cy_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probiert man, indem man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. Solange noch eine blaue Färbung eintritt durch Einwirkung des $FeSO_4$ auf noch vorhandenes Na_3FeCy_6, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich rötlich wird. Alsdann ist kein Na_3FeCy_6 mehr vorhanden, und das $FeSO_4$ auf dem Teller reduziert daher jetzt das gelbe Ferricyankupfer zu rotem Ferrocyankupfer. Die erste merkliche Rötung muß als Endreaktion betrachtet werden, obwohl sie nach kurzem wieder verschwindet. Jedes Kubikzentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g Na_4FeCy_6 anzeigen; dies ist jedoch nach weiteren Versuchen (Chem. Ind. 5, 79; 1882) nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung und muß jedes Kubikzentimeter derselben = 0,0123 g Na_4FeCy_6 setzen oder noch besser den Wirkungswert der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyankalium durch Versuche feststellen.

Zulkowsky (Dingl. Journ. 249, 168; 1883) bestimmt das Ferrocyanür dadurch, daß er die Lösung zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten, kochenden Zinksulfatlösung so lange zusetzt, bis ein auf Filtrierpapier aufgebrachter Tropfen an seinem sich weiter ausbreitenden Rande mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag gibt. Der Niederschlag hat die Formel K_4FeCy_6, $3\,Zn_2FeCy_6$, $12\,H_2O$.

Zaloziecki (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 210, 301; 1890) setzt zu der zu prüfenden Lösung Zinkcarbonat, behandelt in der Hitze mit Kohlendioxyd und titriert einen Teil des Filtrats mit Methylorange und Normalsäure. Das Resultat entspricht dem aus dem Ferrocyanür gebildeten Alkalicarbonat:

$$2\,Na_4FeCy_6 + 4\,ZnCO_3 = 2\,Zn_2FeCy_6 + 4\,Na_2CO_3.$$

Wenn die Lauge (wie im vorliegenden Falle) schon vor Zusatz des Zinkcarbonats alkalisch reagiert, so zieht man die entsprechende Säuremenge von der wie oben gefundenen ab.

Hawliczek (Journ. Soc. Chem. Ind. 8, 353; 1889) bestimmt sämtliche Cyanverbindungen zusammen durch Erhitzen der Rohsoda im Wasserdampfstrom in einem Schmiedeeisenrohr zur Rotglut, wobei das Cyan angeblich quantitativ in NH_3 übergehen soll, das man in Normalsäure auffängt.

Zur annähernden Bestimmung von Rhodannatrium säuert Hurter die Lauge an, fügt Zinkchlorid zur Ausfällung des Ferrocyannatriums hinzu, filtriert, fügt zum Filtrate Eisenchlorid und ermittelt den Rhodangehalt colorimetrisch durch Vergleichung mit verschiedenen, mit Eisenchlorid versetzten Lösungen von bekanntem Rhodangehalt.

h) Gesamtgehalt an Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd (nach Parnell, Chem. Ind. 3, 242; 1880). Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtriert und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heißem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung von Berlinerblau?). Man glüht und wägt den aus SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 bestehenden Niederschlag.

i) Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in der Rohsodalauge werden nach der Methode von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1851; 1906) bestimmt. Man braucht für diesen Zweck zwei Bunte-Büretten I und II. In die Bunte-Bürette I wird das nach S. 213 entbundene Gasgemisch aus Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff bestehend übergetrieben. Bei der Bunte-Bürette II muß man auch das Volumen des unteren, nicht eingeteilten Raumes kennen. Man kann dieses sehr einfach ermitteln, indem man $n/_{10}$-Jodlösung bis zum Teilstriche 0 oder — 10 der Bürette ansaugt, auslaufen läßt, nachwäscht und mit $n/_{10}$-Thiosulfat titriert. Bei den späteren Ablesungen wird dieser Raum immer mit verrechnet. Man muß auch den Inhalt der oberen Capillaren der Büretten I und II kennen, der am besten durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt wird. Wenn die Gasfüllung der Bürette I die Temperatur des Raumes angenommen hat, so saugt man durch die obere Hahncapillare in die vorher sorgfältig getrocknete Bürette II so viel $n/_{10}$-Jodlösung ein, daß ihr Volumen zunächst mindestens die Hälfte des in Bürette I enthaltenen Gasvolumens ausmacht und außerdem so viel mehr, als zur Oxydation des in diesem Gasvolumen enthaltenen Schwefelwasserstoffs notwendig ist. Man verbindet die oberen Capillaren der beiden Büretten (Glas an Glas) durch einen dicken Kautschukschlauch und öffnet beide Hähne der Bürette II, während der obere Hahn von Bürette I geschlossen bleibt. Wenn dabei ein wenig Jodlösung ausfließt, so tut dies nichts. Nun öffnet man den unteren Hahn der Bürette I, bringt das Gas auf Atmosphärendruck und liest den Stand der Flüssigkeit ab (b). Dann hebt man die Niveauflasche, öffnet den oberen Hahn von I und stellt so zwischen I und II die Verbindung her. Das Gas tritt von I nach II hinüber, und eine entsprechende Menge Jodlösung fließt unten bei II ab, die, wie die Beobachtung gezeigt hat, ganz unverändert ist und deshalb wieder

als frisch gebraucht werden kann, obwohl oben auf die Lösung in II schon der H_2S einwirkte.

Diese Lösung zählt also beim späteren Titrieren nicht mit. Wenn etwa die Hälfte des Gases aus I nach II hinübergetreten ist, so schließt man die Hähne und liest den Flüssigkeitsstand in I nach Einstellen der Niveauflasche beim Atmosphärendruck ab (d). Wir wissen also, wieviel Gas nach II hinübergetreten ist. In I absorbiert man $H_2S + CO_2$, wie früher das CO_2 allein, durch Ätznatron und liest ab (e). In II liest man das darin gebliebene Volumen Jodlösung (f) ab (das wie oben abgelassene zählt ja für die Titration nicht mit; wohl aber muß man, wie oben angegeben, beim Ablesen den unter dem Teilstrich 0 vorhandenen Raum mitzählen) und schüttelt, um den H_2S zu oxydieren. Sollte die Jodlösung ganz entfärbt werden, so saugt man, da ja jetzt teilweises Vakuum vorhanden ist, mehr Jodlösung ein. Nun läßt man die teilweise verbrauchte Jodlösung aus II in einen Erlenmeyerkolben ablaufen, wäscht nach und ermittelt das zum Rücktitrieren nötige Volumen von $n/_{10}$-Thiosulfatlösung (g). Sollten sich Klumpen von Schwefel bilden, die Jod zurückhalten, so entfernt man sie mittels eines Eisendrahtes aus der Bürette, extrahiert das Jod durch Schwefelkohlenstoff, titriert das darin enthaltene Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfat und fügt diese Zahl zu g hinzu. Die Berechnung geschieht wie folgt. Wir haben vier Gasvolumina: $100 - b$, $d - b$, $e - d$, $100 - d$. Da $(100 - d) = (100 - b) - (d - b)$, so braucht man nur die drei ersten Volumina auf 0° und 760 mm zu reduzieren. $d - b$ ist das Volumen, in dem H_2S bestimmt wird. Hiervon muß das Volumen der oberen Capillaren der beiden Büretten abgezogen werden. Nach Abzug dieses Volumens und Reduktion auf Normalzustand erhält man die korrigierten Volumina, die weiterhin mit denselben Buchstaben bezeichnet werden, wie vorher die unkorrigierten. $(d - b)$ ccm Gas haben also $(f - g)$ ccm $n/_{10}$-Jodlösung verbraucht; also braucht das Gesamtvolumen des aus a g Substanz entwickelten Gases, nämlich $(100 - b)$ ccm:

$$\frac{(100 - b)\ (f - g)}{d - b} \text{ ccm Jodlösung} = k \text{ ccm.}$$

Nun entsprechen

$$20\,000 \text{ ccm } n/_{10}\text{-Jodlösung} = 1 \text{ Mol.} = 34{,}08 \text{ g } H_2S$$

und

$$k \text{ ccm } n/_{10}\text{-Jodlösung} = \frac{k \times 34{,}08}{20\,000} \text{ g } H_2S$$

oder

$$\frac{k \times 22\,148}{20\,000} \text{ ccm } H_2S = m.$$

(Die Zahl 22 148 bedeutet die Kubikzentimeter, welche ein Mol H_2S wirklich einnimmt, also berechnet aus der beobachteten Dichte des $H_2S = 1{,}5392$, die allein hier in Frage kommen kann.) $(100 - d)$ ccm Gas enthalten $(e - d)$ ccm $CO_2 + H_2S$. Die aus a g Substanz im ganzen entwickelten $(100 - b)$ ccm Gas enthalten

$$\frac{(e-d)(100-b)}{100-d} = 1 \text{ ccm } CO_2 + H_2S.$$

Dieselben (100 — b) ccm Gas enthalten

$$\frac{k \times 22148}{20000} = m \text{ ccm } H_2S.$$

Also enthalten (100 — b) ccm Gas, d. h. a g Substanz: (1 — m) ccm CO_2 oder

$$\frac{(1-m)\ 1{,}9768}{1000} \text{ g } CO_2$$

oder

$$\frac{(1-m)\ 1{,}9768 \times 106{,}00}{1000 \times 44} \text{ g } Na_2CO_3.$$

k) Eine größere Probe der Rohsodalauge wird durch Einleiten von CO_2 carbonatiert, filtriert, zur Trockne verdampft und der Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und NaCl untersucht.

Ein Beispiel der damit anzustellenden Berechnung und der für die Praxis daraus folgenden Schlüsse findet sich in Lunges Sodaindustrie II, 572.

3. Carbonatierte Laugen

werden wie die Rohlaugen untersucht; außerdem bestimmt man darin schon gebildetes Bicarbonat. Am genauesten und zugleich am schnellsten wird Kohlensäure sowohl in den größten, wie in den kleinsten Mengen durch die Methode von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 229; 1906) bestimmt, welche S. 213ff. ausführlich beschrieben ist. Wo man den dafür erforderlichen Apparat nicht besitzt, kann man die folgende Methode anwenden.

Annähernd genau, genügend für alle praktischen Zwecke, bestimmt man die Kohlensäure in carbonatierten Laugen durch Zusatz von Phenolphthalein und $n/_5$-Salzsäure in der Kälte bis zur Entfärbung mit den S. 111 erwähnten Vorsichtsmaßregeln, worauf man Methylorange zusetzt und bis zum Farbenumschlag mit Salzsäure austitriert. Wenn man für die erste Titration a, für die zweite b ccm $n/_5$-Salzsäure braucht, so zeigt b — a das als Bicarbonat, 2 a das als Na_2CO_3 vorhandene Natron, a + b das Gesamtnatron, woraus das Verhältnis von Bicarbonat zu Carbonat sich leicht berechnen läßt, vgl. auch Tillmans und Heublein S. 112. Eine andere, etwas umständlichere Methode hat Lunge (Chem. Ind. 4, 309; 1881) beschrieben. Die Winklersche Methode der Bestimmung von Bicarbonatkohlensäure neben Carbonatkohlensäure, wobei in einer Probe die Gesamtalkalinität mit Methylorange und Salzsäure, in einer zweiten die Bicarbonatkohlensäure durch Zusatz von abgemessener Menge kohlensäurefreier Lauge und überschüssiger neutraler Bariumchloridlösung und Rücktitration der überschüssigen Natronlauge und der Hälfte des Carbonats mit Phenolphthalein und Säure bestimmt wird, ergibt einwandfreie Resultate (s. a. Löwinger, Chem. Ztg. 33, 1174; 1909; Sutherland, ebenda S. 1240 und Berger, ebenda S. 1240).

Für weitere Methoden der Bicarbonatbestimmung sei auf den Abschnitt „Bicarbonat“ verwiesen.

Ebenso wie die carbonatierten Laugen werden die Mutterlaugen von der Krystallsodafabrikation geprüft.

4. Sodamutterlaugen.

In diesen, namentlich wenn sie von uncarbonatierten Laugen stammen, kommen neben Schwefelnatrium auch erhebliche Mengen von Sulfit und Thiosulfat vor.

Thiosulfat läßt sich qualitativ nach Pozzi-Escot (Bull. Soc. Chim. 13, 401; 1913) nachweisen, indem man 1—2 ccm der zu untersuchenden Lösung und die gleiche Menge einer $10^0/_0$igen Ammonmolybdatlösung in ein Reagensglas bringt und dieses Gemisch mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Blaufärbung der oberen Flüssigkeitsschicht weist auf Thiosulfat hin.

Zur qualitativen Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit erhitzt man nach Gutmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 46, 485; 1907) mit Kaliumcyanid, säuert mit Salzsäure an und prüft mit Eisenchlorid auf Rhodanion, das nach $Na_2S_2O_3 + KCN = Na_2SO_3 + KSCN$ entstanden ist.

Zum qualitativen Nachweis von Thiosulfat neben Sulfid und Sulfat digeriert man die schwach alkalische Lösung kurze Zeit mit breiigem Cadmiumcarbonat, filtriert vom Cadmiumsulfid ab, fügt zum Filtrat überschüssige Kaliumcyanidlösung, kocht kurze Zeit, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und Phenolphthalein bis zur schwach alkalischen Reaktion und setzt Bariumchlorid in geringem Überschuß zu; Sulfit und Sulfat werden gefällt, Rhodanat bleibt in Lösung. Man filtriert den Niederschlag, wäscht ihn aus und behandelt ihn mit Salzsäure. Löst er sich unter SO_2-Entwicklung klar auf, so war nur Sulfit vorhanden (entweder schon ursprünglich oder vom Thiosulfat herrührend); löst er sich nicht klar, so war auch Sulfat vorhanden. Das Filtrat von den Bariumsalzen enthält das Rhodanat, man säuert mit Salzsäure an und versetzt mit Eisenchloridlösung. Weston und Jeffreys (Chem. News 97, 85; 1908) bedienen sich zum Nachweis der gleichen Körper des verschiedenen Verhaltens der Bleisalze in wässeriger und Natriumthiosulfatlösung, während Alexandrow (Zeitschr. f. anal. Chem. 48, 31; 1908) die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze und das Verhalten von Silbersulfit und Silberthiosulfat heranzieht.

Treadwell (Qualitat. Analyse, 1920, S. 394) weist Sulfite neben Sulfiden und Salzen der Thioschwefelsäure auf folgende Weise nach: Durch Zusatz von Zinksulfat werden Sulfide als Zinksulfid gefällt. Das Filtrat hiervon wird mit Strontiumnitratlösung versetzt, über Nacht stehen gelassen und das Strontiumsulfit abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wird schweflige Säure frei, die durch Entfärbung von Jodlösung nachgewiesen wird. Im Filtrat vom Strontiumsulfit befindet sich das Thio-

sulfat, das durch Ausscheidung von Schwefel beim Ansäuern mit Salzsäure erkannt wird.

Nach Autenrieth und Windaus (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 295; 1898) ist die Löslichkeit der Erdalkalisulfite und -thiosulfate aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Sulfit	Thiosulfat
Ca	1 : 800	1 : 1
Sr	1 : 30 000	1 : 3,7
Ba	1 : 46 000	1 : 480.

Browning und Howe (Chem. News 78, 213; 1898) lösen 0,1 g der zu analysierenden Substanz in 10 ccm Wasser (oder mehr), setzen Kalioder Natronlauge oder Ammoniak bis zu schwacher, aber deutlich alkalischer Reaktion zu, dann Zinkacetat im Überschuß und filtrieren. Der Niederschlag wird nach dem Ansäuern auf Sulfid untersucht. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach übersättigt, Bariumchlorid zugesetzt und durch ein doppeltes Filter filtriert. Zum Filtrate setzt man Jodlösung bis zu deutlich gelber Färbung und nimmt diese mit Zinnchlorür und ein wenig Salzsäure fort. Wenn hierbei ein Niederschlag entsteht, so zeigt dieser das Sulfit. Das Filtrat wird in schwachem Überschuß mit Bromwasser versetzt, dessen Überschuß ebenfalls mit Zinnchlorür weggenommen wird. Der jetzt entstehende Niederschlag zeigt das ursprünglich vorhandene Thiosulfat an.

Zum qualitativen Nachweis von Sulfiten neben Thiosulfaten, Dithionaten, Trithionaten und Tetrathionaten benutzt Votoček (Ber. 40, 414; 1907) die Beobachtung, daß Lösungen von normalen schwefligsauren Salzen sehr schnell, fast augenblicklich, verdünnte Lösungen zahlreicher Farbstoffe der Triphenylmethanreihe entfärben, während dies Dithionate, Trithionate, Tetrathionate, Bicarbonate, Sulfhydrate, Phosphate usw. nicht tun. Sulfide und Polysulfide müssen vor der Prüfung durch Zink- oder Cadmiumsalze entfernt werden. Zur Prüfung werden zu 2 oder 3 ccm der zu untersuchenden Lösung mehrere Tropfen einer Fuchsin-Malachitgrünlösung (3 Vol. Teile einer Lösung von 0,25 g Fuchsin in 1000 ccm Wasser und 1 Vol. Teil einer Lösung von 0,25 g Malachitgrün in 1000 ccm Wasser) allmählich zugefügt. Bei Anwesenheit von normalem Sulfit findet Entfärbung statt, die bei Zusatz von Acetaldehyd aufgehoben wird. Ist freies Alkali in der Lösung vorhanden, so muß es vor der Prüfung durch Kohlendioxyd in Bicarbonat umgewandelt werden. Saure Lösungen (Bisulfit) werden durch Zusatz von Bicarbonat abgestumpft. Über die qualitative Untersuchung von Lösungen, die beim Ansäuern Schwefel ausscheiden mit Hilfe des Fuchsin-Malachitgrün-Reagens, vgl. man das Original.

Eine Tabelle, welche das verschiedenartige Verhalten von Sulfat, Sulfit, Bisulfit, Sulfid, Thiosulfat und Polysulfat gegen Quecksilberchlorid in der Kälte und in der Wärme wiedergibt, hat Sander (Chem. Ztg. 43, 173; 1919) angegeben. Die Unterscheidungsreaktion mit Quecksilberchlorid allein versagt bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer der oben genannten Stoffklassen.

Wenn es sich um die quantitative Bestimmung des Sulfid-Schwefels für sich handelt, so geschieht diese entweder nach Lunge-Rittener (s. S. 213 und 919) oder durch Austreibung des H_2S mit Säuren und Absorption in verschiedenen Reagenzien. Vgl. darüber die ausführlichen Mitteilungen von Marchlewski (Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 403; 1893) und Jannasch (Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 124, 134, 358; 1896).

Man bringt die Substanz in einen Kolben, der mit einem bis nahe an den Boden reichenden Hahntrichter und Ableitungsrohr versehen ist; letzteres wird mit 1 oder 2 Zehnkugelröhren verbunden, die mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (das frei von Schwefelsäure ist oder in dem der Gehalt an Schwefelsäure bekannt ist) gefüllt sind. Die Substanz wird, wenn fest, mit ausgekochtem Wasser bedeckt, durch einen schnellen Wasserstoffstrom (der mit alkalischer Bleilösung und hiernach mit Wasser gewaschen werden muß) die Luft aus dem ganzen Apparate ausgetrieben, durch den Hahntrichter verdünnte Salzsäure (1+1 ausgekochtes Wasser) allmählich zugesetzt, schließlich bis zum gelinden Sieden erhitzt und $^1/_4$ Stunde lang Wasserstoff durchgeleitet. Der Inhalt der Vorlagen wird zum Sieden erhitzt, um die Oxydation zu beendigen, mit Salzsäure angesäuert und der Schwefel als Bariumsulfat ausgefällt. Statt des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds kann man auch reine (schwefelsäurefreie) Natronlauge verwenden; man muß diese dann mit Bromwasser und Salzsäure versetzen und kochen, bis das Brom ausgetrieben ist, um allen Schwefel in Sulfat überzuführen.

Man kann auch in das erste Kugelrohr $n/_{10}$-Jodlösung bringen, in das zweite dann zur Zurückhaltung des mitgerissenen Jods ebensoviel $n/_{10}$-Thiosulfats. Nach Beendigung des Versuches vereinigt man beide Flüssigkeiten, wobei dann das Thiosulfat im Überschuß sein wird, und ermittelt durch Titrieren des letzteren das nach der Reaktion $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$ verschwundene Jod.

In allen diesen Fällen stören Carbonate nicht, wohl aber Sulfite und Thiosulfate, aus denen SO_2 mit übergehen würde.

Für die Bestimmung von Sulfhydrat, Sulfid, Thiosulfat, Sulfit, Sulfat und Carbonat nebeneinander eignet sich am besten die kombinierte Jod- und Quecksilberchloridmethode (vgl. S. 101 und Wöber, Chem. Ztg. 44, 601; 1920).

1. Eine abgemessene Menge der entsprechend verdünnten Probe läßt man zu einem großen Überschuß einer kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung zufließen, schüttelt um, bis der schwarze Niederschlag rein weiß geworden ist, läßt 5 Minuten stehen, fügt hierauf direkt vor der Titration, um eine Ausscheidung von Quecksilberoxyd zu verhindern, Ammonchlorid hinzu und titriert die freigewordene Säure mit $n/_{10}$-Natronlauge in der trüben Lösung unter Verwendung von Methylorange. (Behufs Erkennung des Endpunktes bereitet man sich eine Vergleichslösung durch Zersetzung von 10 ccm $n/_{10}$-Thiosulfat mit Quecksilberchloridlösung, Zusatz von Ammonchlorid und 20 ccm $n/_{10}$-Lauge.) Durch Messung der freigewordenen Säuremenge ermittelt

man den Gehalt der Lösung an Sulfhydrat und Thiosulfat (= A) gemäß:

$$2\,NaHS + 3\,HgCl_2 = 2\,NaCl + (2\,HgS \cdot HgCl_2) + \underline{2\,HCl}$$

und $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,HgCl_2 + 2\,H_2O = 4\,NaCl + (2\,HgS \cdot HgCl_2) + \underline{2\,H_2SO_4}$.

2. Zu einer neuen gemessenen Probe wird mit Zink- oder Cadmiumcarbonat der Sulfid- und Sulfhydratschwefel ausgefällt, in einem aliquoten Teil des Filtrats nach Zusatz von Methylorange, das nach $ZnCO_3 + NaHS = ZnS + NaHCO_3$ entstandene Bicarbonat mit $n/_{10}$-HCl neutralisiert, hierauf überschüssige Quecksilberchloridlösung zugefügt und wie oben nach Zusatz von Ammonchlorid die freie Säure mit $n/_{10}$-Natronlauge austitriert (= B). Die Differenz zwischen den beiden Titrationen 1 und 2 (A—B) = x entspricht dem Gehalte an Sulfhydrat. B ergibt den Gehalt an Thiosulfat.

3. Man läßt zur Ermittlung des Gesamtjodverbrauches ein abgemessenes Volumen der entsprechend verdünnten Probe in eine angesäuerte $n/_{10}$-Jodlösung fließen. Die angewandte Säuremenge muß etwas größer sein, als die nach 4. sich ergebende Sodamenge. Sie betrage u ccm $n/_{10}$-HCl. Der Jodüberschuß wird mit $n/_{10}$-Thiosulfat zurücktitriert. Aus dem Jodverbrauch (= C) wird der Gehalt an Sulfhydrat, Sulfid, Thiosulfat und Sulfit ermittelt. In derselben Lösung wird der aus dem Sulfhydrat und Sulfit gemäß

$$NaHS + J_2 = NaJ + \underline{HJ} + S$$

$$\text{und } Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + \underline{2\,HJ}$$

gebildete Jodwasserstoff mit n/10-Natronlauge und Methylorange titriert. Von dieser Menge sind die der Lösung ursprünglich zugesetzten u ccm $n/_{10}$-Salzsäure abzuziehen. Auf diese Weise ergibt sich die Summe von Sulfhydrat und Sulfit (= D). Die Differenz von (D — x) = y gibt den Gehalt an Sulfit an. Die für das Sulfid entfallende Jodmenge ergibt sich aus

$$\left[C - \left(2x + \frac{B}{2} + y\right)\right] = z.$$

4. Bei Gegenwart von Soda wird in einer neuen Probe die Alkalinität einmal durch Titration der Probe mit $n/_{10}$-Säure und Phenolphthalein, dann abzüglich Carbonat mit $n/_{10}$-Säure und Zusatz von neutraler Bariumchloridlösung bei langsamer Titration (vgl. S. 110) bestimmt. Aus E, der doppelt genommenen Titrationsdifferenz in $n/_{10}$-Säure ohne und mit Anwendung von $BaCl_2$ ergibt sich der Carbonatgehalt.

5. In einer Probe der Lauge wird das schon fertig gebildete Sulfat bestimmt. Um während der Arbeit die Oxydation der niedrigeren Schwefelungsstufen zu vermeiden, verdrängt man die Luft im Fällungskolben durch Kohlendioxyd, erhitzt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Bariumchlorid. (Für 1 g angewandte Lauge sei gefunden F g Bariumsulfat.)

Werden die Analysenergebnisse derart berechnet, daß sich die Werte A, B, C, D, E und F auf 1 g angewandter Substanz beziehen, so

ergeben sich die Gehalte an den einzelnen Komponenten in Prozenten wie folgt:

$$\begin{aligned} NaHS &= 0{,}5607 \times x \\ Na_2SO_3 &= 0{,}6303 \times y \\ Na_2S &= 0{,}3903 \times z \\ Na_2S_2O_3 &= 0{,}7909 \times B \\ Na_2CO_3 &= 0{,}5301 \times E \\ Na_2SO_4 &= 60{,}86 \times F \end{aligned}$$

Hierbei bedeuten:

$$x = A + E - B$$
$$y = D + E - x$$
$$z = \left[C - \left(2x + \frac{B}{2} + y\right)\right].$$

Bei Gegenwart von viel Carbonat wird die Bestimmung nach 1. durchgeführt, nachdem man zur verdünnten Lösung eine der vorhandenen Sodamenge äquivalente Säuremenge (berechnet aus 4) hinzusetzt, sofort überschüssige Quecksilberchloridlösung zufügt und im übrigen weiter nach 1. verfährt. x wird dann gleich A — B.

Über ältere Methoden, so von Lunge und Smith (Chem. Ind. 6, 301; 1883), Lunge und Segaller (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 221; 1900), Richardson und Aykroyd (ebenda 15, 171; 1896), Kalmann und Spüller (Dingl. Journ. 264, 456; 1887), Gutmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 46, 485; 1907), Dhuique - Mayer (Chem. Zentr.-Bl. 1908, II, 1124) vgl. die frühere 6. Auflage dieses Werkes S. 522. Fast alle diese Methoden sind deshalb ungenau, weil beim Fällen des Sulfids mit Cadmium- oder Zinksalzlösungen gleichzeitig ein Mitreißen und eine Oxydation des Sulfits statthat, wodurch, im Gegensatz zur Annahme, im Filtrate vom Cadmium- oder Zinksulfid sich nur ein kleiner Bruchteil des Sulfits titrierbar wiederfindet.

Über ein von Feld angegebenes Verfahren zur Trennung aller Schweflungsstufen vgl. Chem. Ind. 21, 372; 1898.

Eine sehr eingehende Zusammenstellung der vielen früheren Arbeiten über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Thiosulfat, mit eigenen neuen Versuchen, ist von Dobbin gemacht worden (Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 212; 1901). Seine Schlüsse sind folgende. Wenn neutrale Lösungen von Thiosulfaten mit Kaliumpermanganat in der Kälte reagieren, so entsteht ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung und eine neutrale Lösung. Die Menge von Permanganat, die man zu einer bestimmten Menge von Thiosulfatlösung zusetzen muß, um eine bleibende Rötung zu erzeugen, ist geringer als die, welche nach der Theorie zur Oxydation des Thiosulfats in Sulfat unter der Annahme der Reduktion zu MnO_2 erforderlich ist. Der braune Niederschlag enthält nämlich immer noch niedrigere Oxydationsstufen des Mangans, aber in veränderlichen Mengen, wie auch Spuren von Schwefelverbindungen. Die von diesem Niederschlag getrennte Lösung enthält neben Sulfat immer etwas Tetrathionat, das selbst bei längerem

Kochen mit Permanganat nicht in Sulfat übergeht; andere Schwefelverbindungen außer diesen beiden sind nicht nachzuweisen.

Dobbin weist ferner auf die schon früher erwähnte, aber häufig übersehene Tatsache hin, daß Bariumsulfat in Thiosulfatlösungen etwas löslich ist, was die Bestimmung von Sulfat neben Thiosulfat ungenau macht.

Jedenfalls wird in den Sodamutterlaugen daneben auch der gesamte oxydierbare Schwefel und der Gesamtschwefel bestimmt, wie S. 928 angegeben.

5. Auslaugerückstand.

Unter allen Umständen muß dieser darauf untersucht werden, ob die Laugereiarbeit richtig geführt worden ist. Schon die äußere Besichtigung kann hierüber einigen Aufschluß geben.

Jedenfalls muß aber auch eine chemische Untersuchung des Rückstandes stattfinden. Wenn er nicht zur Schwefelwiedergewinnung benutzt werden soll, so wird man sich meist mit der Bestimmung des nutzbaren Natrons (a) begnügen, wozu von Zeit zu Zeit diejenige des Gesamtnatrons (b) kommen sollte. Für die Zwecke der Schwefelregeneration müssen dann die weiteren Bestimmungen hinzukommen, und zwar c und d (oxydierbarer und Gesamtschwefel) in allen Fällen, während je nach dem angewendeten System die Betriebsanalysen ganz verschiedene sein müssen.

a) Der unoxydierte Sodarückstand.

Man nimmt vom Sodarückstand ein möglichst genaues Durchschnittsmuster. Man zieht täglich je eine oder zwei Proben von dem an demselben Tage frisch auf die Halden abgelagerten Sodarückstand und bringt sie sofort in eine große, mit eingeschliffenem Stöpsel und weiter Öffnung versehene Flasche. Würde man die Probe — wie dies früher üblich war — in einer Kiste an der Luft stehen und trocknen lassen (wobei man dann die Analysenresultate auf „lufttrocknen Sodarückstand" bezog), so würde die Zusammensetzung infolge eintretender Oxydation sich wesentlich ändern. Man analysiert also den Sodarückstand stets in feuchtem Zustande, nimmt hierbei rund einen Wassergehalt von 40% an (bestimmt eventuell das Wasser durch direkten Versuch) und bezieht die analytischen Resultate auf feuchte Substanz. Man bestimmt nutzbares Natron, Gesamtnatron, Gesamtschwefel und oxydierbaren Schwefel.

1. Nutzbares Natron. Am meisten empfiehlt sich die Abänderung der Lungeschen Methode von Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. 9, 1107; 1890).

20 g Sodarückstand werden mit 150—200 ccm warmem Wasser übergossen, gut umgerührt und 1 Stunde lang stehen gelassen; hierauf wird die klare Flüssigkeit abgelassen und in dieselbe 5 Minuten lang Kohlendioxyd eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich bei dem Einleiten sofort, klärt sich aber wieder unter Bildung von Bicarbonat und fängt an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Dies ist ein Zeichen, daß sämt-

licher Kalk in Carbonat verwandelt ist. Hierauf wird bis zur Hälfte oder mehr eingedampft, das Calciumcarbonat abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von Methylorange titriert. Das Filtrat enthält zwar Kalk, aber nur in Form von Sulfaten oder anderen neutralen Verbindungen, welche kaum nennenswerten Einfluß ausüben. Watson fand nach dieser Methode als Jahresdurchschnitt nur 0,025% löslicher Soda im Sodarückstande.

2. Gesamtnatron (einschließlich der unlöslichen Natronsalze, nach Lunge). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porzellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° Bé, bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heißes Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250-ccm-Zylinder. Hier setzt man zur Neutralisierung eines etwaigen Restes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgießen der ersten, alkalihaltigen Wasser), füllt bis zur Marke, läßt absitzen, pipettiert 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, gießt die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von Kohlendioxyd und Kochen, filtriert und titriert das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jedes Kubikzentimeter derselben zeigt bei obiger Menge (mit Einrechnung von deren Volumen) 1% Na_2O im Sodarückstande.

3. Gesamtschwefel. 2 g Sodarückstand werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtriert man und fällt das Filtrat mit Bariumchlorid.

4. Oxydierbarer Schwefel. Man muß dafür zunächst den als Schwefelsäure bereits vorhandenen Schwefel bestimmen. 2 g des Sodarückstandes kocht man mit Salzsäure, filtriert, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisiert das Filtrat mit chemisch reiner Soda nicht ganz vollständig und fällt mit Bariumchlorid.

Zieht man von dem unter 3. gefundenen Gesamtschwefel den unter 4. erhaltenen Schwefel ab, so erhält man als Differenz den oxydierbaren Schwefel.

b) Schwefelregenerationsverfahren von Chance-Claus[1]).

1. Bestimmung des Sulfidschwefels im Sodarückstande. Man benutzt einen Kolben mit Hahntrichter und Glasrohr, das letzte verbunden mit einem Absorptionsapparat, z. B. Fig. 17, S. 819, welcher mit Kalilauge gefüllt und am besten mit einem Aspirator verbunden ist. In den Kolben gibt man etwa 2 g Sodarückstand und etwas Wasser und läßt aus dem Hahntrichter Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen

[1]) Vgl. außer Lunge und Berl, „Taschenbuch" auch Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 573; 1890; Beschreibung des Verfahrens selbst in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl. II, 802ff. — Das Mondsche Schwefelregenerationsverfahren wird jetzt nirgends mehr ausgeübt, weshalb die noch in der 4. Aufl. beschriebenen Prüfungsmethoden für dasselbe hier fortgelassen sind.

Volum Wasser, allmählich einlaufen, bis die Zersetzung beendigt ist. Man kocht zur Austreibung allen Gases, wobei viel Wasser in den Kugeln des Absorptionsapparates verdichtet wird. Wenn etwa $^2/_3$ der Kugeln siedend heiß geworden sind, öffnet man den Trichterhahn, läßt den Apparat abkühlen, bringt den Inhalt des Absorptionsapparates in eine $^1/_2$-Literflasche, füllt zur Marke auf und entnimmt einen aliquoten Teil davon, den man mit ziemlich viel gut ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit $n/_{10}$-Jodlösung titriert, wovon jedes Kubikzentimeter = 0,001603 (log = 0,20493 — 3) g S. Vgl. über Sulfidschwefel-Bestimmung auch S. 924.

2. Sulfidschwefel im carbonatierten Rückstand. Man verwendet etwa 6 g zur Analyse, welche wie in Nr. 1 vorgenommen wird.

3. Sulfidschwefel + CO_2 im Sodarückstand. Wird am besten nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 213) bestimmt, in dem man $CO_2 + H_2S$ zusammen absorbiert und den nach 1. ermittelten Schwefelwasserstoff in Abzug bringt.

4. Sulfidschwefel in Lösungen von Schwefelcalcium oder Schwefelnatrium. Man verdünnt 10 ccm auf 250, entnimmt einen aliquoten Teil, verdünnt stark mit luftfreiem Wasser, säuert mit Essigsäure an und titriert wie in Nr. 1. Bei Gegenwart von Thiosulfat bestimmt man dies wie in Nr. 5 und zieht es ab. Bei Gegenwart von Polysulfid zeigt diese Methode nicht den durch Säuren ausfällbaren, sondern nur den als H_2S ausscheidbaren Schwefel an.

5. Natron, Kalk und Thiosulfat in Schwefellaugen. In 5 ccm der Lauge bestimmt man die Gesamt-Alkalinität ($CaO + Na_2O$) durch Titrieren mit Salzsäure und Methylorange. In eine andere Probe von 50 ccm leitet man CO_2 bis zur Austreibung alles H_2S (angezeigt durch Bleipapier), kocht zur Zersetzung von Calciumbicarbonat, verdünnt auf 500 ccm, läßt absitzen, entnimmt 50 ccm des klaren Anteils und titriert wiederum, wobei man nur Na_2O findet, während CaO durch den Unterschied gegenüber der ersten Titrierung angezeigt wird.

Eine andere Probe der carbonatierten Flüssigkeit titriert man mit $n/_{10}$-Jodlösung auf Thiosulfat; 1 ccm der Jodlösung = 0,006412 (log = 0,80699 — 3) g Schwefel als $Na_2S_2O_3$.

Die Trennung der verschiedenen Schwefelverbindungen ist S. 924ff. genauer behandelt.

6. Kalkofengase. Man bestimmt CO_2 in irgendeiner Gasbürette (z. B. S. 308) oder im Orsatapparat (Fig. 12, S. 314), wobei zugleich der Sauerstoff bestimmt werden kann (s. a. Jurisch, Chem. Ztg. **30**, 720; 1906). Der Gehalt an Kohlenoxyd kann 10% übersteigen. Trotzdem kann freier Sauerstoff in den Kalkofengasen vorhanden sein (vgl. Block, Zeitschr. Ver. Dsch. Zuckerind. **1920**, 223).

7. Gas aus dem Gasometer. Wird nach Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1849; 1906; s. a. S. 213) zweckmäßig in der Weise bestimmt, daß man das Gas durch zwei hintereinandergeschaltete Bunte-Büretten I und II durchstreichen läßt und sie damit füllt. In I bestimmt man $CO_2 + H_2S$ zusammen unter Anwendung der

Niveauflasche. In II, die ganz mit Gas erfüllt ist (ihr Gesamtvolum einschließlich des ungeteilten Raumes ist ja bekannt), läßt man durch den oberen Trichter $n/_{10}$-Jodlösung einfließen, schüttelt, läßt mehr einfließen, bis Jod im Überschuß ist, liest das in der Bürette enthaltene Volumen Lösung ab und titriert mit Thiosulfat zurück. Da 20 000 ccm $n/_{10}$-Jodlösung bei Zimmertemperatur mehr als 23 000 ccm H_2S entsprechen, so wird das entsprechende Vakuum stets hinreichen, um genügend Jodlösung eintreten zu lassen (Berechnung s. S. 920).

Schwefelwasserstoff kann auch für sich in einer weithalsigen Flasche von genau bekanntem Inhalt (etwa 500 ccm) mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen bestimmt werden. Ein Glasrohr geht fast auf den Boden, ein anderes endet dicht unter dem Kork; beide sind außen mit Hähnen versehen. Man läßt Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft hindurchstreichen, läßt durch einen der Hähne 20 oder 25 ccm Normalnatronlauge einlaufen, schüttelt gut um, bringt die Lauge in eine Meßflasche, spült nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Teil davon wird mit luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titriert. Am besten verwendet man eine Lösung von 11,463 g Jod im Liter, welche pro Kubikzentimeter 1 ccm H_2S von 0^0 und 760 mm anzeigt. Um auch das angewendete Gas auf diese Normalien zu reduzieren, stellt man in einem Gasvolumeter (S. 199) die Röhren *B* und *C* so, daß die Quecksilberkuppen in eine Ebene fallen, liest den Stand in *B* ab und dividiert mit dieser Zahl in den Kubikinhalt der angewendeten Probeflasche mal 100.

Über Analyse von Schwefelwasserstoff-Luftgemischen vgl. S. 291 Nr. 5 und Haber, S. 341.

8. Austrittsgase aus den Claus-Öfen. Sie enthalten kleine Mengen von SO_2 und H_2S. Zum qualitativen Nachweis von Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff empfiehlt Votoček (Ber. 40, 414; 1907) sein Fuchsin-Malachitgrün-Reagens (s. S. 923). Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine U-Röhre mit heißer Cadmiumsulfatlösung, dann durch eine U-Röhre mit der Fuchsin-Malachitgrünlösung, der etwas Natriumbicarbonat zugesetzt ist. Wird das Reagens entfärbt und nimmt es mit Acetaldehyd eine violette Färbung an, so erweist dies die Anwesenheit von Schwefeldioxyd.

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bilden beide beim Durchtritt durch Jodlösung 2 HJ für je 1 S; aber während H_2S die Acidität nicht weiter vermehrt, bildet SO_2 außerdem ein Äquivalent an H_2SO_4. Man mißt also $SO_2 + H_2S$ durch das in HJ verwandelte J, und SO_2 für sich durch die nach Neutralisation des HJ übrig bleibende Acidität. Da aber beim Durchleiten der großen Gasmenge durch die Jodlösung etwas Jod verflüchtigt wird, muß man noch Natronlauge oder besser Thiosulfatlösung einschalten. Man aspiriert ein oder mehrere Liter des Gases durch 50 ccm $n/_{10}$-Jodlösung, enthalten in einem Vielkugelapparat Fig. 10, S. 819, gefolgt von einem ebensolchen, mit 50 ccm $n/_{10}$-Thiosulfatlösung beschickten Apparate. Nach Beendigung der Operation entleert man beide Apparate in ein Becherglas und titriert mit $n/_{10}$-

Jodlösung und Stärke auf blau; die verbrauchte Zahl Kubikzentimeter (= n) multipliziert mit 0,001603 gibt den als SO_2 und H_2S zusammen vorhandenen Schwefel. Man zerstört nun die blaue Farbe durch einen Tropfen Thiosulfat, setzt Methylorange zu und titriert mit $n/_{10}$-Natron bis zum Verschwinden der Rotfärbung; man brauche davon m ccm. (m — n) × 0,001603 g gibt den als SO_2 vorhandenen Schwefel an.

Natriumsulfid (Schwefelnatrium)

wird in Form von Rohschmelze, Schwefelnatriumkrystallen und geschmolzenem 60er Schwefelnatrium untersucht.

Das Schwefelnatrium kommt als krystallisiertes Produkt $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ (enthaltend 32,50% Na_2S) oder geschmolzen mit ca. 60—70% Na_2S in den Handel. Die Verunreinigungen bestehen aus Wasser, Natriumthiosulfat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat und Sulfat, Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde und Kalk.

1. Kombinierte Jod-Quecksilberchloridmethode (vgl. S. 924) (In manchen Fabriken wird die stark verdünnte Lösung mit $n/_{10}$-HCl schwach angesäuert und, ohne stark zu rühren, die Jodlösung sofort zufließen gelassen. Diese Arbeitsmethode kann aber, als nicht einwandfrei, nicht empfohlen werden.)

2. Cadmiumsalz-Tüpfelmethode von Battegay (Zeitschr. f. Farben- und Textilchem. 1903, 349). 40—50 g Krystall-Natriumsulfid werden zu einem Liter gelöst und das überschüssige Alkali in 50 ccm nach Zusatz von Phenolphthalein bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit verdünnter Essigsäure titriert. Hierauf läßt man Zinksulfatlösung ($ZnSO_4 + 7\ H_2O$) von bestimmtem Gehalte ($^2/_5$ normale Lösung von $ZnSO_4 + 7\ H_2O$) so lange zufließen bis eine Tüpfelprobe mit Cadmiumsulfatpapier oder Bleiacetatpapier den Aufbrauch der Natriumsulfidlösung erweist. (Das Cadmiumsulfatpapier wird durch Tränken von dickem Filtrierpapier mit konzentrierter Cadmiumsulfatlösung hergestellt.) Zweckmäßig wird das Tüpfeln in der Weise vorgenommen, daß man auf das Cadmiumsulfat- oder Bleiacetatpapier ein Filter legt, den herausgenommenen Tropfen darauf fallen und das Filtrat hiervon auf das Reagenspapier wirken läßt. Hierdurch wird eine vorzeitige Reaktion von mitgenommenem Zinksulfid mit dem Schwermetallsalz vermieden.

3. Formaldehydverfahren von Podreschetnikoff (Zeitschr. f. Farb. Ind. 6, 388; 1907). 9—10 g Schwefelnatrium werden in 500 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser gelöst. 10 ccm hiervon werden mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit $n/_{10}$-Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indicator titriert (Verbrauch a ccm). Hierdurch wird das vorhandene freie Alkali und die Hälfte des Schwefelnatriums (Bildung von NaHS) bestimmt. Allerdings ist der Umschlag des Phenolphthalein nicht sonderlich scharf. Er kann etwas verbessert werden durch Zusatz von reinem Kochsalz und Titration bei erniedrigter Temperatur. Zur titrierten Lösung werden 10 ccm neutraler normaler Lösung von Formaldehyd hinzugesetzt und neuerdings mit $n/_{10}$-Schwefelsäure

auf Farblos titriert (Verbrauch b ccm). Das aus NaSH nach $NaSH + CH_2O + H_2O = CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SH} + NaOH$ entstandene Ätznatron entspricht genau dem Sulfhydratgehalt, bzw. doppelt genommen dem Sulfidgehalt. Es ist demnach:

a — b das vorhandene Alkali,
2 b das vorhandene Natriumsulfid.

4. Man löst 10 g in einem Liter, filtriert den *unlöslichen Rückstand* (FeS) ab, löst ihn in Salzsäure und titriert nach der Reduktion mit Zink mit $n/_2$-Permanganat das Eisen. Im Filtrate bestimmt man a) nach erfolgter Carbonatation von 100 ccm durch Titration mit $n/_2$-Salzsäure $Na_2CO_3 + Na_2S$. In einer anderen Probe b) bestimmt man durch Titration mit $n/_{10}$-Jodlösung das Na_2S, das als Na_2CO_3 umgerechnet von a) abgezogen wird, wodurch man die ursprünglich vorhandene Soda ermittelt. c) Ein dritter Teil des Filtrats wird mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und die Sulfate mit Bariumchlorid bestimmt. Wird hiervon das nach b) ermittelte Na_2S (als Na_2SO_4 berechnet) abgezogen, so erhält man das ursprünglich vorhandene Natriumsulfat.

Natrium sulfuratum puriss. cryst. sollte nach *Merck* sich leicht und klar in Wasser lösen und mindestens 97% $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ enthalten.

Man prüft auf *Ammonsalze*, indem man 3 g in 20 ccm Wasser löst und mit Natronlauge erwärmt. Es darf kein durch Lackmuspapier nachweisbares Ammoniak beim Erwärmen entweichen.

Sulfit und Thiosulfat (*Merck*). Man versetzt die Lösung von 1 g Natriumsulfid in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 3 g krystallisiertem Zinksulfat in 150 ccm Wasser und filtriert nach tüchtigem Schütteln und halbstündigem Stehen. 50 ccm des Filtrates werden mit $n/_{10}$-Jodlösung und Stärke titriert. Bis zum Eintritt der Bläuung soll nicht mehr als 0,1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung verbraucht werden.

Über die Analyse von Bariumsulfid vgl. *Sacher* (Chem. Ztg. **33**, 1257; 1909, Zeitschr. f. anal. Chem. **52**, 28; 1913 und Farbenzeitschr. **18**, 2059; 1913).

Natriumsulfhydrat.

Bei der Bestimmung des technischen Natriumsulfhydrates kommt es auf die Ermittlung des Gehaltes an Sulfhydrat, Sulfid, Thiosulfat und Carbonat an. Die Analyse kann nach der *kombinierten Jod-Quecksilberchloridmethode* (vgl. S. 924) oder nach der im folgenden beschriebenen *Jodmethode* vorgenommen werden.

1. Die durch Verdünnen mit ausgekochtem Wasser hergestellte Titrierlösung wird *unter* überschüssige $n/_{10}$-Jodlösung einfließen gelassen und der Jodüberschuß durch $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert.

Das Zufließenlassen von Jodlösung *zur* Sulfhydratlösung bedingt bei Anwendung konzentrierterer Sulfhydratlösung große Fehler und ist zu vermeiden. Nur bei großer Verdünnung wird der Fehler klein.

Der aus dem Sulfhydrat nach $NaSH + J_2 = NaJ + HJ + S$ entstandene Jodwasserstoff wird entweder mit Methylorange und $n/_{10}$-Lauge ermittelt oder zwecks besserer Titration durch Zusatz von etwas Jodat (Jodid ist schon von der vorangegangenen Titration vorhanden) nach S. 133 aus dem ausgeschiedenen Jod festgestellt.

2. Je nach dem Thiosulfatgehalt wird eine größere oder kleinere Menge der Probe mit Cadmiumchlorid oder Zinkacetat gefällt oder mit frisch gefälltem Cadmiumcarbonat geschüttelt, von den Sulfiden abfiltriert und vom Filtrat ein aliquoter Teil neuerdings mit $n/_{10}$-Jodlösung titriert.

3. In einer dritten Probe wird die Alkalinität durch Titration mit Salzsäure und Phenolphthalein ermittelt.

4. In einer vierten Probe wird nach Zusatz von Bariumchlorid durch langsames Titrieren mit Salzsäure und Phenolphthalein die Alkalinität abzüglich Carbonat bestimmt. Das Carbonat ergibt sich aus der doppelt genommenen Titrationsdifferenz zwischen 3 und 4. Bedeuten pro 1 g des Sulfhydrates:

α) a der Gesamt-Jodverbrauch in Kubikzentimeter $n/_{10}$-Jodlösung nach 1 und

b der Laugenverbrauch in $n/_{10}$ ccm NaOH oder der Thiosulfatverbrauch in Kubikzentimeter $n/_{10}$-Thiosulfatlösung nach 1,

β) c der Jodverbrauch in Kubikzentimeter $n/_{10}$-Jodlösung nach 2,

γ) d der HCl-Verbrauch in Kubikzentimeter $n/_{10}$-Salzsäurelösung nach 3,

δ) e der HCl-Verbrauch in Kubikzentimeter $n/_{10}$-Salzsäurelösung nach 4,

so ergibt sich in Prozenten:

$NaSH$ aus 0,5607 (b + 2 (d − e)),
Na_2S aus 0,3903 (a − 2 [b + 2 (d − e)] − c),
$Na_2S_2O_3$ aus 1,5812 c,
Na_2CO_3 aus 1,0602 (d − e)

Um Jod zu sparen, kann man nach der Methode von Battegay (s. S. 931) vorgehen. Diese Methode ist ebenso wie die Formaldehydmethode nach S. 931 bei einigermaßen größeren Sulfidgehalten wegen der ersten Titration ziemlich unscharf.

Natriumthiosulfat.

(Unterschwefligsaures Natron, Antichlor.)

Es kommt im krystallisierten Zustande als $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ mit einem Gehalte von 96—98$^0/_0$ in den Handel. Als Verunreinigungen kommen Carbonat, Sulfat, Sulfit, Sulfid und Kalk in Betracht.

Zur Gehaltsbestimmung löst man 10 g in einem Liter und titriert je 100 ccm nach S. 924 und ermittelt hierdurch den Gehalt an Sulfat, Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. In den meisten Fällen genügt die Angabe des Gehaltes an $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ nur aus dem Jodtiter berechnet. 1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung = 0,02482 (log = 0,39480 − 2) g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$.

Natrium hyposulfurosum puriss. wird nach Merck in folgender Weise geprüft.

a) Carbonat, Sulfat, Sulfit: 3 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit $n/_{10}$-Jodlösung (ca. 120 ccm) versetzt, bis die Flüssigkeit schwach gefärbt ist; nach Zusatz von Bariumchloridlösung soll keine Trübung eintreten.

b) Freies Alkali: Die Lösung von 1 g Natriumthiosulfat in 10 ccm Wasser soll durch Phenolphthalein nicht gerötet werden.

c) Natriumsulfid (besonders für photographische Zwecke schädlich): Die Lösung von 1 g in 10 ccm Wasser soll durch Zinksulfatlösung nicht verändert werden. (Andere genaue Proben werden mit Bleiacetatpapier oder mit Nitroprussidnatrium vorgenommen.)

d) Kalk: Die Lösung von 1 g in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von Ammoniaklösung durch Ammonoxalatlösung nicht getrübt werden.

II. Ammoniaksodafabrikation.

A. Rohstoffe.

1. Steinsalz und Sole, vgl. S. 888ff.

2. Gaswasser, schwefelsaures Ammoniak, andere Ammoniaksalze (Ausführliches s. Bd. III: „Gasfabrikation, Ammoniak", Lunge-Köhler, „Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks", Bd. II, 88; Mayer und Hempel, Journ. f. Gasbel. 51, 381; 1908.)

a) Gaswasser.

Das Gaswasser enthält das NH_3 hauptsächlich als Ammoncarbonat und Schwefelammon, welche durch bloßes Kochen ohne Zusatz von Kalk oder Natron ausgetrieben werden, und in denen das NH_3 auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann (flüchtiges Ammoniak). Daneben kommt aber stets auch etwas nicht durch bloßes Kochen austreibbares und nicht alkalimetrisch bestimmbares NH_3 als Chlorid, Rhodanid, Sulfit, Thiosulfat, Ferrocyanid usw. vor (fixes Ammoniak).

Für technische Zwecke genügen folgende Bestimmungen:

1. Spezifisches Gewicht (Grädigkeit) wird meist in Baumé-Graden angegeben, die aber keinerlei brauchbare Anzeige für den Ammoniakgehalt geben.

2. Flüchtiges Ammoniak (d. h. schwach gebundenes und freies). Man läßt 10 ccm des Gaswassers in ein Becherglas fließen (bei genauen Analysen wägt man mit der Berlschen Pipette [S. 870] ab), das mit 250 ccm Wasser und 2 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) beschickt ist und titriert sofort unter Umrühren mit $n/_2$-Salzsäure, zuletzt mit Vorsicht, da der Indicator durch H_2S zerstört wird (in welchem Falle man einen weiteren Tropfen davon zusetzt). 1 ccm $n/_2$-Salzsäure $= 0{,}008515$ ($\log = 0{,}93018 - 3$) g NH_3.

3. Gesamt-Ammoniak. Man bringt 20 ccm Gaswasser mit 20 ccm Wasser in einen $^1/_2$-Liter-Kolben und 30 ccm Normalsäure, die man etwas verdünnt, in die Vorlage (S. 777). Durch einen Hahntrichter läßt man 3 ccm konzentrierte Natronlauge in den Destillationskolben fließen, destilliert und titriert nach beendeter Destillation, d. h. nachdem ca. die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, die nicht verbrauchte Normalsäure mit Normallauge zurück (vgl. auch die Methode von L. W. Winkler S. 778).

Um die zeitraubende Destillation zu sparen, arbeitet man vorteilhaft nach der Formaldehydmethode (vgl. u. a. Ronchèse, Chem. Zentr.-Bl. 1907, II, 1115, van Bers, ebenda 1918, I, 238, Thau, Glückauf 55, 128; 1919). Die Methode beruht darauf, daß eine wässerige neutrale Ammonsalzlösung, welche mit neutralem Formaldehyd versetzt ist, sauer wird und auf Zugabe von Natronlauge erst dann alkalisch gegen Phenolphthalein reagiert, wenn die dem vorhandenen Ammoniak äquivalente Menge Natronlauge zugeflossen ist. Das aus dem freiwerdenden Ammoniak bei Gegenwart von Formaldehyd sofort entstehende Hexamethylentetramin wirkt nicht auf den Indicator ein und erst, wenn keine Natronlauge mehr zur Neutralisierung der freigemachten Säure verbraucht wird, färbt sich die Lösung rot ($2\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,HCOH = (CH_2)_6N_4 + 2\,H_2SO_4 + 6\,H_2O$).

Die Ausführung gestaltet sich [1]) einfach in der Weise, daß man einer passenden Menge der zu untersuchenden neutralen Ammonsalzlösung Formaldehyd im Überschuß zusetzt. Bei Anwendung einer 20—30 ccm $n/_2$-NaOH entsprechenden Ammonsalzmenge (ca. 0,2—0,3 g NH_3) genügen ca. 10—12 ccm $40\,^0/_0$ige Formalinlösung. Der Formaldehyd ist zuvor mit $n/_2$-NaOH genau gegen Phenolphthalein zu neutralisieren. Zu der Mischung von Ammonsalzlösung und Formaldehyd läßt man dann nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein $n/_2$-NaOH bis zur dauernden Rötung zufließen. Da die Reaktion gegen Ende langsamer verläuft, erweist es sich zur Erzielung eines scharfen Umschlages als zweckmäßig, die letzten Kubikzentimeter Lauge tropfenweise zuzugeben.

Bei der Untersuchung von Gaswasser wird ohne Zufügung von Methylorange die nach 2. ermittelte Säuremenge zu 10 ccm hinzugefügt (Methylorangezusatz würde den Umschlag des Phenolphthaleins beeinträchtigen). Die gelöste Kohlensäure sowie der Schwefelwasserstoff werden durch kurzes Kochen entfernt, nach dem Abkühlen ca. 10 ccm genau neutralisierter Formaldehyd zugefügt und mit $n/_2$-NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein bis zur bleibenden Rötung titriert.

Die Formaldehydmethode ist ebenso genau wie die Destillationsmethode, nur ungleich rascher auszuführen.

Für Ammoniakbestimmung in Destillationsabwässern kann die Knopsche Azotometermethode (S. 186) neben der Destillationsmethode (s. oben) oder der Formaldehydmethode (s. oben) angewendet werden. Über den Analysator der Hydro-Apparate-Bauanstalt Düssel-

[1]) Privatmitteilung der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen.

dorf vgl. S. 188. Der Apparat macht bis 10 selbsttätige Ammoniakbestimmungen in der Stunde.

Über eine quantitative colorimetrische Ammoniakbestimmung in Abwässern nach Berthelot mit Natriumperchlorat und Carbolsäure (mit steigendem Ammoniakgehalt sich vertiefende Blaufärbung) vgl. Thau (Glückauf 55, 129; 1919).

Tabelle der spezifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° nach Lunge und Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 181; 1889).

Spez. Gew. bei 15°	% NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°	Spez. Gew. bei 15°	% NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	310,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

4. Gesamt-Schwefel. Man versetzt 100 ccm Gaswasser mit Bromwasser, bis dessen Farbe und Geruch einen deutlichen Überschuß anzeigen, säuert mit reiner Salzsäure an, kocht bis zur Austreibung alles Broms, filtriert nötigenfalls, neutralisiert nahezu, aber nicht ganz, mit reiner Soda und fällt die Schwefelsäure mit Bariumchlorid nach S. 698. Zuweilen will man wissen, wieviel Schwefelsäure im Gaswasser schon ursprünglich vorhanden war, was man durch Ansäuern einer

Probe von nicht-oxydiertem Gaswasser und Fällen mit Bariumchlorid ermittelt.

5. Über Rhodanbestimmung vgl. Bd. III „Gasfabrikation, Ammoniak“.

6. Pyridinbestimmung (vgl. Abschnitt „Verflüssigte und komprimierte Gase“, ferner Bd. III, Gasfabrikation, sowie Harvey und Sparks, Chem. Zentr.-Bl. **1919**, II, 473).

b) Ammonsulfat.

1. Ammoniakgehalt. Das sorgfältig gezogene Durchschnittsmuster wird ganz fein verrieben, vollständig durch ein Sieb von 7 bis 8 Maschen pro Quadratzentimeter geschlagen und hiervon eine kleine Durchschnittsprobe genommen. Von der so vorbereiteten Probe werden aus einem verstopften Glase 17,03 g abgewogen, zu 500 ccm gelöst und davon 50 ccm unfiltriert, wie bei Gesamt-Ammoniakbestimmung S. 935 angegeben, destilliert. Jedes Kubikzentimeter der verbrauchten Normalsalzsäure entspricht 0,01703 g NH_3 = 1,00%.

Einfacher und rascher läßt sich die Ammoniakbestimmung nach der Formaldehydmethode ausführen. 8,515 g Ammonsulfat werden zu 100 ccm gelöst, 10 ccm hiervon abpipettiert, mit $n/_2$-NaOH und Phenolphthalein genau neutralisiert, ca. 10 ccm genau neutralisierter Formaldehyd zugefügt und, wie S. 935 beschrieben, mit $n/_2$-NaOH austitriert. Jedes Kubikzentimeter der verbrauchten $n/_2$-NaOH entspricht 0,008515 g NH_3 = 1,00%.

Die Ammoniakbestimmung kann auch recht zweckmäßig im Azotometer nach der Bromnatronmethode (S. 186) durchgeführt werden.

Tabelle über das spez. Gewicht der Lösungen von Ammonsulfat bei 15° C. (Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 4. Aufl., S. 111.)

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

Tabelle über das spez. Gewicht der Lösungen von gewöhnlichem kohlensauren Ammon bei 15°. (Lunge und Smith.)

Densimeter	Grade Baumé	Spez. Gew. bei 15°	% kohlensaures Ammon	Veränderung des spez. Gew. für ± 1°
0,5	0,7	1,005	1,66	0,0002
1	1,4	1,010	3,18	0,0002
1,5	2,1	1,015	4,60	0,0003
2	2,7	1,020	6,04	0,0003
2,5	3,4	1,025	7,49	0,0003
3	4,1	1,030	8,93	0,0004
3,5	4,7	1,035	10,35	0,0004
4	5,4	1,040	11,86	0,0004
4,5	6,0	1,045	13,36	0,0005
5	6,7	1,050	14,83	0,0005
5,5	7,4	1,055	16,16	0,0005
6	8,0	1,060	17,70	0,0005
6,5	8,7	1,065	19,18	0,0005
7	9,4	1,070	20,70	0,0005
7,5	10,0	1,075	22,25	0,0006
8	10,6	1,080	23,78	0,0006
8,5	11,2	1,085	25,31	0,0007
9	11,9	1,090	26,82	0,0007
9,5	12,4	1,095	28,33	0,0007
10	13,0	1,100	29,93	0,0007
10,5	13,6	1,105	31,77	0,0007
11	14,2	1,110	33,45	0,0007
11,5	14,9	1,115	35,08	0,0007
12	15,4	1,120	36,88	0,0007
12,5	16,0	1,125	38,71	0,0007
13	16,5	1,130	40,34	0,0007
13,5	17,1	1,135	42,20	0,0007
14	17,7	1,140	44,29	0,0007
14,1	17,9	1,1414	44,90	0,0007

3. **Kalkstein,** vgl. S. 975.

4. **Gebrannter Kalk,** wie bei Chlorkalk (S. 977) zu untersuchen.

5. **Kohlen** } vgl. S. 416ff. und 912.
6. **Koks** }

B. Betriebskontrolle.

Für Titrierzwecke verwendet man in vielen Fabriken eine Schwefelsäure, welche so eingestellt ist, daß 1 ccm Titriersäure bei Verwendung von 10 ccm zu untersuchender Flüssigkeit bzw. 10 g fester Substanz 1% Na_2CO_3 entspricht. Zum Zurücktitrieren dient eine auf die Säure eingestellte Lauge.

1. **Ammoniakalische Sole.** a) Natriumchlorid. Man säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das NaCl nach Volhard (S. 169), oder in der neutralen oder schwach alkalischen Lösung maßanalytisch nach S. 892.

b) Freies und gebundenes Ammoniak. 10 ccm werden mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt und im Destillierkolben so lange gekocht, bis alles freie und kohlensaure Ammoniak ausgetrieben ist; man fängt in Normalsalzsäure auf und titriert. Nach Austreibung dieses Ammoniaks wird Natronlauge zugesetzt, das gebundene Ammoniak abdestilliert und ebenfalls in Normalsäure aufgefangen.

Das Gesamtammoniak kann wie bei Gaswasser (S. 935) beschrieben nach erfolgter Vorneutralisierung mit Schwefelsäure nach der Formaldehydmethode ermittelt werden.

2. Bicarbonatgefäße (Carbonatoren). Freies und gebundenes Ammoniak wie vorige Nummer.

3. Mutterlauge und Filterlauge. a) Freies und gebundenes Ammoniak wie oben.

b) Unzersetztes Kochsalz. Man verdampft 10 ccm in einem Platinschälchen, glüht bis zur Austreibung allen Salmiaks und wägt.

c) Trennung von Ammoniak und Ammoncarbonat nach der Methode von Winkler, S. 110.

d) Trennung von Ammoncarbonat und Ammonbicarbonat. 10 ccm der Lösung werden mit einer gemessenen Menge kohlensäurefreien Ammoniaks (hergestellt durch Zufügen von Bariumhydroxyd zur Ammoniakflüssigkeit) versetzt, so daß nach Umwandlung des Ammonbicarbonats noch freies Ammoniak vorhanden ist. Dieses wird nach c) ermittelt und von der Gesamtmenge des zugesetzten Ammoniaks abgezogen. Die Differenz ergibt den Gehalt an Ammonbicarbonat.

4. Bicarbonat. a) Alkalimetrischer Titer nach S. 97ff.

b) Kohlensäure nach S. 921ff.

c) Ammoniakgehalt: 50 g werden in Wasser gelöst und das Ammoniak durch Destillation der alkalisch gemachten Lösung in die Vorlage getrieben (s. 1 b) oder aber nach der Formaldehydmethode (S. 935) analysiert.

d) Natriumchloridgehalt nach 1 a.

e) Feuchtigkeit bestimmt durch Glühen, nach Abzug der nach b) bestimmten Bicarbonat-Kohlensäure und des nach c) ermittelten Salmiak- bzw. Ammoncarbonatgehaltes.

5. Ammoniakdestillation. a) Freies und gebundenes Ammoniak in der Mutterlauge wie oben Nr. 1 b).

b) Kalkmilch, vgl. bei Chlorkalk. (S. 977.)

c) Kalküberschuß in den Destilliergefäßen. Man kocht 100 ccm so lange, bis alles NH_3 entwichen ist, setzt etwas schwefelsaures Ammoniak zu und kocht nochmals. Das nunmehr frei werdende Ammoniak, welches dem Kalküberschuß entspricht, wird in Normalsalzsäure aufgefangen und titriert.

6. Kalkofengase. Bestimmung des Kohlendioxyds, vgl. S. 929.

7. Untersuchung des Fabrikats, wie bei Handelssoda angegeben.

8. Kühlwasser, qualitativ mit Neßlerschem Reagens (S. 958) oder dem Reagens von Berthelot (S. 936) auf Ammoniak.

III. Fabrikation der kaustischen Soda.

Wir besprechen hier nur die Betriebskontrolle bei der Fabrikation aus Sodalaugen durch Kalk; die für das Löwigsche Verfahren (Calcinieren mit Eisenoxyd) anzuwendenden Methoden sind dann sozusagen selbstverständlich; diejenigen für elektrolytische Laugen S. 941.

A. Kaustische Rohlauge.

Wird wie die Leblanc-Sodarohlauge untersucht (S. 917ff.); in der Regel nur auf spezifisches Gewicht, Gesamttiter, Natriumcarbonat und Schwefelverbindungen. Eine Tabelle über den Gehalt von Lösungen in reinem Natriumhydrat (s. S. 961).

B. Ausgesoggte Salze.

Das aus starken Laugen ausgesoggte Salz besteht hauptsächlich aus einfach gewässertem Natriumcarbonat und wasserfreiem Sulfat, das aus schwächeren Laugen erhaltene Salz enthält beide Bestandteile gewässert.

Zur Analyse löst man 50 g ausgesoggtes Salz zu 1 l Wasser.

1. **Gesamttiter** wird in 20 ccm wie bei kaustischer Lauge bestimmt.

2. **Natriumchlorid.** 20 ccm werden mit reiner Salpetersäure übersättigt, bis zur Zerstörung der Schwefelverbindungen gekocht, nötigenfalls filtriert, der Überschuß der Salpetersäure durch Natriumbicarbonat weggenommen und nach S. 169 und 892 mit Silberlösung titriert.

3. **Natriumsulfat.** Man übersättigt 20 ccm schwach mit Salzsäure und fällt heiß mit heißer Bariumchloridlösung.

4. **Natriumsulfat aus oxydierbaren Schwefelverbindungen** (schwefligsaures und thioschwefelsaures Natron). Man versetzt 20 ccm mit überschüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaktion und deutlicher Chlorgeruch eintritt (vgl. S. 917), fällt mit Bariumchlorid und zieht von dem gefundenen Bariumsulfat die unter 3. erhaltene Gewichtsmenge ab.

C. Bodensatz („bottoms“).

Man bestimmt in demselben das in Wasser Unlösliche und den Gesamttiter, eventuell auch das kohlensaure Natron.

1. **Unlösliches.** 20 g werden in Wasser aufgelöst und in einem $^1/_2$-Literkolben abfiltriert. Der auf dem Filter ausgewaschene Rückstand wird im Platintiegel feucht verbrannt, geglüht und gewogen.

2. **Gesamttiter.** Von dem auf 500 ccm verdünnten Filtrate werden 50 ccm heiß mit Phenolphthalein titriert. Da der Bodensatz 2—3% Tonerde enthalten kann, so darf hier nicht Methylorange als

Indicator gebraucht werden (vgl. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 300; 1890).

3. **Natriumcarbonat** wird wie bei kaustischer Soda (siehe S. 964) bestimmt.

D. Kalkschlamm.

Man untersucht den Kalkschlamm (Kalkrückstand) auf kaustisches und kohlensaures Natron, auf Ätzkalk und auf kohlensauren Kalk.

1. **Gesamtnatron.** Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natronverbindungen) mit Zusatz von kohlensaurem Ammon zur Trockne ein, wiederholt dies noch einmal, digeriert mit heißem Wasser, filtriert, wäscht und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrates. Das Natron kann ursprünglich teils als NaOH, teils als Na_2CO_3 vorhanden gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,0310 g (log = 0,49136 − 2) pro Kubikzentimeter Normalsäure) ausgedrückt.

2. **Ätzkalk.** Man titriert mit Normalsalzsäure und Phenolphthalein nach S. 110 und 914. Von dem Resultat muß man noch den in Nr. 1 gefundenen Betrag abziehen, soweit dieser NaOH bedeutet. Man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages von Nr. 1 ansetzt.

3. **Calciumcarbonat.** Man ermittelt die Gesamtalkalinität durch Titrieren mit Säure und Methylorange und zieht hiervon die für 1 und 2 ermittelten Beträge ab.

IV. Elektrolytische Alkalilaugen.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß die Methoden in diesem Falle die gleichen sind, ob es sich um Kali- oder Natronlaugen handelt, soweit es den Betrieb betrifft. Bei Endprodukten wird im Falle von Kalilauge natürlich eine Bestimmung des Kaliumgehaltes nach den in dem Kapitel „Kalisalze" anzuführenden Methoden erforderlich sein. Der Einfachheit wegen werden im folgenden die Worte Natriumcarbonat, Ätznatron, Chlornatrium usw. gebraucht werden, wobei also stets die betreffenden Kaliumverbindungen mit verstanden sind.

In den Laugen von der Elektrolyse des Chlornatriums können im wesentlichen enthalten sein: Natriumhydrat, Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumhypochlorit, Natriumchlorat.

Das sind aber ganz dieselben Bestandteile, welche in „Eau de Javel", der käuflichen Bleichlauge mit Natrongrundlage, enthalten sind, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen; daher können auch dieselben analytischen Methoden dafür angewendet werden, wie sie in dem betreffenden Abschnitte (S. 1003) zu finden sind.

V. Schmelzsoda der Zellstoff-Fabriken.

Hierunter versteht man (vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1125; 1901) das Produkt, welches bei dem „Sulfatverfahren" zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder Stroh entsteht, indem die alkalischen Kochlaugen unter Zusatz von Natriumsulfat zur Trockne eingedampft und calciniert werden. Dieses Produkt enthält neben geringen, für den Prozeß unwesentlichen und daher meist nicht bestimmten Mengen von Chlornatrium, Eisen, Kalk, Magnesia und Tonerde hauptsächlich folgende Natriumverbindungen: Carbonat, Hydroxyd, Silicat, Sulfid, Sulfit und Sulfat. Behufs richtiger Führung des Kochprozesses ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelzsoda und eventuell deren Korrektion durch Ausscheidung der einen oder Zusatz anderer Bestandteile unbedingt erforderlich. Man hat früher die Schmelzsoda in derselben Weise untersucht, wie Lunge es für die Rohsoda des Leblanc-Verfahrens vorgeschrieben hatte. Dieses Material stimmt allerdings in qualitativer Beziehung mit der Schmelzsoda der Zellstoffabriken ziemlich überein, ist aber in bezug auf das Mengenverhältnis der Bestandteile ganz und gar verschieden von der letzteren. Bekanntlich besteht die wässerige Lösung der Leblanc-Rohsoda ganz vorwiegend aus Carbonat mit ziemlich viel Hydrat, ein wenig Sulfat, sehr wenig Sulfid und noch weniger Sulfit, Silicat und Aluminat (die Cyanverbindungen usw. können wir hier übergehen). Die Schmelzsoda dagegen enthält sehr große Mengen von Sulfid und ebenso ganz bedeutende Mengen von Silicat, vor allem, wenn sie aus Strohstoffabriken stammt. Daher können die für Leblanc-Soda ausgearbeiteten Verfahren, die bei der geringen Menge von Sulfid und Silicat vollkommen genügend genau für diesen Zweck sind, nicht ohne weiteres für Schmelzsoda angewendet werden und geben in der Tat leicht ganz und gar irreführende Ergebnisse, wie Lunge und Lohöfer in Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1125; 1901 nachgewiesen haben. Insbesondere ist die Trennung von Carbonat und Hydrat durch Bariumchlorid bei Gegenwart von Silicat ganz unmöglich. Aus einer Natriummetasilicatlösung wird die Kieselsäure auch bei größtem Überschusse nur teilweise ausgefällt (50—60%). Auf Grund ihrer Untersuchungen, die a. a. O. ausführlich wiedergegeben sind, arbeiteten die Obigen folgendes Verfahren zur Analyse der Schmelzsoda auf ihre wesentlichen Bestandteile aus, das unter B wiedergegeben ist. Rascher und richtiger kommt man durch Anwendung der

A. kombinierten Jod-Quecksilberchloridmethode (vgl. S. 924).

zum Ziele. Hiernach werden Sulfid, Sulfit, Sulfat und Carbonat ermittelt. Silicat wird nach B 5 (s. u.) und Sulfat nach B 6 bestimmt.

B. Methode von Lunge und Lohöfer (s. o.).

Man löst 50 g eines gepulverten Durchschnittsmusters durch längeres Schütteln mit etwa 500 ccm kohlensäure- und luftfreiem Wasser von

etwa 45° in verschlossenem Literkolben und verdünnt bis zur Marke, also auf 1000 ccm.

1. **Unlösliches** wird in bekannter Weise wie bei Rohsoda bestimmt.

2. **Alkalinität.** 20 ccm = 1 g Substanz werden mit Normalsalzsäure und Phenolphthalein auf farblos und dann weiter mit Methylorange auf Rosa titriert. An beiden Umschlagspunkten wird abgelesen. Die ganze Titration muß natürlich in der Kälte (am besten nicht viel über 0°, vgl. S. 111 und 921) geschehen. Die anfangs farblose Flüssigkeit, welche noch beim Umschlage des Phenolphthaleins nur ganz schwach gelblich ist, nimmt bei weiterem Säurezusatz eine stärkere Gelbfärbung unter milchiger Schwefelausscheidung an, doch ist der Umschlag der Methylorangefärbung immer noch sehr scharf wahrnehmbar. 1 ccm $n/_1$-HCl = 0,0530 g (log = 0,72432 — 2) g Na_2CO_3 oder 0,04001 (log = 0,60217 — 2) g NaOH.

3. **Sulfid + Sulfit.** 20 ccm = 1 g Substanz werden mit luftfreiem Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit $n/_{10}$-Jodlösung und Stärke rasch auf Blau titriert. Um das Sulfid für sich zu finden, wird der in Nr. 4 gefundene Betrag abgezogen. 1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung = 0,003903 (log = 0,59140 — 3) g Na_2S.

4. **Sulfit.** Aus 100 ccm Lösung wird mit alkalischer Zinklösung (hergestellt durch Versetzen einer Lösung von Zinkacetat mit so viel Natronlauge, daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst) das Schwefelnatrium gefällt, das Ganze auf 250 ccm gebracht und durch ein trockenes Filter filtriert. Je 50 ccm des Filtrates (= 1 g Substanz) werden mit Essigsäure angesäuert und mit $n/_{10}$-Jodlösung und Stärke auf Blau titriert, wodurch die dem Natriumsulfit entsprechende Jodmenge verbraucht wird. 1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung = 0,006302 (log = 0,79948 — 3) g Na_2SO_3. — Diese Methode gibt allerdings durch starke Sulfitoxydation zu geringe Werte für dasselbe. Zweckmäßiger titriert man entweder das am Filter gebliebene, gut ausgewaschene Zinksulfid, indem man es in angesäuerte überschüssige Jodlösung einträgt und den Jodüberschuß zurücktitriert oder indem man das Sulfid allein nach der Cadmium-Tüpfelmethode (S. 931) bestimmt. Der Sulfitgehalt ergibt sich aus Nr. 3 abzüglich dem so gefundenen Wert für Sulfid.

5. **Silicat.** 20 ccm werden mit Salzsäure zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt. 1 Gewichtsteil SiO_2 = 2,0285 (log = 0,30711) Gewichtsteile Na_2SiO_3. Der Zusatz der Salzsäure geschieht bei möglichster Abhaltung von Luft, am besten in einem Kohlendioxydstrome, um eine genaue Bestimmung des Natriumsulfates aus dem Filtrat zu ermöglichen. (Vermeidung einer Oxydation von H_2S und SO_2.)

6. **Sulfat** wird durch Fällung mit Bariumchlorid in dem salzsauren Filtrat von der Kieselsäure bestimmt. Dies fällt nur dann genau aus, wenn beim Ansäuern (Bestimmung 5) eine Oxydation des Sulfids und Sulfits vermieden ist. Auch bei Gegenwart größerer Mengen von Thio-

sulfat liefert diese Bestimmung keine genauen Resultate [1]), doch hat diese Tatsache für die Analyse der Zellstoffschmelzsoda keine Bedeutung, da in frischer Schmelzsoda kein Thiosulfat vorhanden sein kann.

1 g $BaSO_4$ = 0,6086 (log = 0,78431 — 1) g Na_2SO_4.

Die Berechnung ist durch ein Beispiel im Original erläutert.

VI. Die Handelsprodukte der Sodafabrikation.

Die Produkte der verschiedenen Sodafabrikationsverfahren sind: Calcinierte Soda, Krystallsoda, kaustische Soda, Bicarbonat nebst einigen Mittelprodukten, wie den in Frankreich viel verkauften „sels caustiques", deren Analyse keine Besonderheiten darbietet.

Diese Produkte sind von einigermaßen verschiedener Beschaffenheit, je nach dem angewendeten Fabrikationssystem. So wird z. B. eine (nicht carbonatierte) Leblanc-Soda etwas Ätznatron und Schwefelnatrium enthalten können, was bei der Ammoniaksoda so gut wie unmöglich ist. Dagegen wird die letztere ein wenig Bicarbonat enthalten können, was bei der Leblanc-Soda nicht vorkommt. Die letztere enthält als Hauptverunreinigung (dem Gewicht nach) Sulfat, die Ammoniaksoda Chlorid. Das käufliche Bicarbonat aus der Ammoniaksodafabrikation kann ein wenig Ammoniak enthalten, was bei dem aus Krystallsoda dargestellten nie vorkommt usw. Aber im großen und ganzen sind die Prüfungsmethoden für jedes Einzelfabrikat immer dieselben, gleichviel wie es hergestellt worden ist; sie sollen also auch im folgenden gemeinschaftlich behandelt, und es wird nur in den betreffenden Fällen auf die durch die Fabrikationsmethoden verursachten Eigentümlichkeiten aufmerksam gemacht werden.

Es sei hier noch besonders auf die das Probeziehen betreffenden Regeln hingewiesen (S. 8ff.), ferner darauf, daß calcinierte Soda sehr leicht Wasser (bis zu 10%) anzieht.

A. Calcinierte Soda.

Besteht im wesentlichen aus Natriumcarbonat, Na_2CO_3, und enthält als Verunreinigungen kleine Mengen von anderen Natronsalzen, Tonerde, Eisen, Wasser usw.

Das chemisch reine Natriumcarbonat [2]) enthält 58,49% Na_2O und 41,51% CO_2. Spezifisches Gewicht 2,5; der Schmelzpunkt liegt bei 850°. Beim Schmelzen wird etwas Natriumoxyd gebildet; der Verlust an CO_2 kann bei Gelbglut bis auf 1½% steigen. Bei mäßigem Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes ist der Verlust an CO_2 sehr unbedeutend und wird ganz vermieden, wenn man im Kohlendioxydstrom erhitzt oder wenn die Temperatur nicht über 270° gesteigert wird (S. 127).

---

[1]) Richardson und Aykroyd, Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 171; 1896 36th Ann. Rep. on Alkali etc. Works 1899, 47. Dobbin, Journ. Soc. Chem. Ind. 10, 218; 1891.

[2]) Genaueres z. B. in Lunges Sodaind. II, 36.

1. Spezifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15°
(umgerechnet nach Wegscheiders Formel:
$dt = d_w^t + (0{,}0103829 - 0{,}0^4 15527\,t + 0{,}0^7 643\,t^2)\,P + (0{,}0^4 3689 + 0{,}0^6 1534 t - 0{,}0^9 865\,t^2)\,P^2$, Monatsh. für Chem. 27, 16; 1905, für steigende Baumégrade).

Spez. Gew.	Baumé	Gewichtsprozent		1 cbm enthält Kilogramm	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq	Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq
1,007	1	0,63	1,700	6,3	16,9
1,014	2	1,29	3,480	13,1	35,3
1,022	3	2,00	5,396	20,4	55,1
1,029	4	2,83	7,639	29,0	78,6
1,036	5	3,42	9,227	35,4	95,6
1,045	6	4,16	11,224	43,5	117,3
1,052	7	4,93	13,301	51,9	139,9
1,060	8	5,65	15,244	59,9	161,6
1,067	9	6,36	17,159	67,9	183,1
1,075	10	7,08	19,102	76,1	205,3
1,083	11	7,85	21,179	85,0	229,4
1,091	12	8,57	23,122	93,5	252,3
1,100	13	9,31	25,118	102,4	276,3
1,108	14	10,08	27,196	111,7	301,3
1,116	15	10,85	29,273	121,1	326,7
1,125	16	11,67	31,486	131,3	354,2
1,134	17	12,46	33,617	141,3	381,2
1,142	18	13,25	35,749	151,3	408,3
1,152	19	14,09	38,015	162,3	437,9

2. Gehalt konzentrierter Lösungen von kohlensaurem Natron bei 30°
(umgerechnet nach Wegscheider, s. Tabelle für 15°).

Spez. Gew. bei 30°	Baumé	Gewichtsprozent		1 Liter enthält Gramm	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq	Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq
1,308	34	27,90	75,27	364,9	984,5
1,297	33	27,00	72,85	350,2	944,9
1,285	32	26,00	70,15	334,1	901,4
1,274	31	25,10	67,72	319,8	862,8
1,263	30	24,10	65,02	304,4	821,2
1,252	29	23,18	62,54	290,2	783,0
1,241	28	22,34	60,27	277,2	748,0
1,231	27	21,45	57,87	264,0	712,4
1,220	26	20,55	55,44	250,7	676,4
1,210	25	19,67	53,07	238,0	642,1
1,200	24	18,83	50,80	226,0	609,6
1,190	23	18,00	48,56	214,2	577,9
1,180	22	17,09	46,11	201,7	544,1
1,171	21	16,25	43,84	190,3	513,4
1,162	20	15,42	41,60	179,2	483,4
1,152	19	14,58	39,34	168,0	453,2
1,142	18	13,77	37,15	157,3	424,3

Die vorhergehenden Tabellen geben die spezifischen Gewichte der Lösungen von reinem Natriumcarbonat mit den ihnen entsprechenden Baumé-Graden und Prozentgehalten, letztere berechnet sowohl auf wasserfreie, wie auf Krystallsoda und außerdem auf die entsprechenden Gewichte von Soda auf die Raumeinheit der Lösung. Beide Tabellen (bei 15°) sind nach Versuchen Wegscheiders von Berl berechnet; die zweite (bei 30°) bezieht sich auf die in der Technik vielfach vorkommenden starken Lösungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht bestehen können.

Nach Versuchen von Lunge (Chem. Ind. 4, 376; 1881) geben die Tabellen nicht nur den Gehalt an Na_2CO_3 in reinen Natriumcarbonatlösungen, sondern bezeichnen fast ebenso genau auch den Gehalt der gewöhnlichen Rohsodalaugen (samt ihren Verunreinigungen) an Trockensubstanz (vgl. S. 917).

Im „Taschenbuch für die organisch-chemische Großindustrie" von Lunge und Berl (5. Auflage) ist eine ausführliche, auf Grund der Angaben von Wegscheider (Monatsh. f. Chem. 27, 16; 1905) umgerechnete Tabelle über den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Gewicht der Lösungen von kohlensaurem Natron mitgeteilt. Wir geben hier eine daraus berechnete Interpolationstabelle.

Tabelle XX.

Veränderung des Volumgewichtes von Natriumcarbonat-Lösungen durch Temperaturänderung.

(Annähernde Mittelwerte für ± 1° C.)

Für Temperaturen von					Für spez. Gew.		
0—30°	30—40°	40—50°	50—70°	70—100°	von	bis	
0,00025	0,00035	0,0004	0,0005	0,00065	1,010	1,050	bei 15°
0,0003	0,0004	0,0004	0,00055	0,00065	1,060	1,070	bei 15°
0,0004	0,0004	0,0005	0,00055	0,00065	1,080	1,110	bei 15°
0,0004	0,0004	0,0005	0,0006	0,0007	1,120	1,170	bei 15°
0,00045	0,0004	0,0006	0,0006	0,0007	1,180	1,190	bei 15°
0,0005	0,0004	0,00055	0,00065	0,0007	1,200	1,240	bei 15°
—	0,0005	0,00065	0,00065	0,0007	1,242	1,251	bei 30°
—	0,0005	0,0006	0,00065	0,00075	1,262	1,285	bei 30°

Die chemische Untersuchung der Handelssoda umfaßt in den meisten Fällen nur die Ermittlung ihres alkalimetrischen Gehaltes oder Titers; ausnahmsweise und jedenfalls von Zeit zu Zeit wird zur Kontrolle auch eine vollständige Analyse angestellt.

1. Bestimmung des Titers der Soda. Nach Lunge und Berls Taschenbuche, also nach der Vereinbarung der deutschen Sodafabrikanten, wird wie folgt verfahren.

Der alkalimetrische Gehalt wird stets nach dem Glühen bestimmt und für den geglühten (trockenen) Zustand angegeben; dies ist der eigentlich maßgebende Titer. Zur Analyse werden 2,6500 g abgewogen,

aufgelöst und ohne Filtration titriert; jedes Kubikzentimeter Normalsäure zeigt 2 % Na_2CO_3 an [1]).

Als Normalsäure wendet man Salzsäure an, die im Liter 36,47 g HCl enthält und auf chemisch reines Natriumcarbonat gestellt ist, vgl. S. 126. Als Indicator kann man Lackmustinktur oder Phenolphthalein mit längerem Kochen benutzen; aber weitaus bequemer und tatsächlich genauer Methylorange in der Kälte; vgl. S. 100.

Manche ziehen vor, wie folgt zu verfahren. 26,500 g Soda werden in einem kleinen Becherglase genau abgewogen und in einem größeren Becherglase unter Kochen in Wasser gelöst. Man bringt alsdann die Flüssigkeit samt den geringen Mengen von Unlöslichem in einen 500-ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtriert (wenn nötig) durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Faltenfilter und titriert 50 ccm des Filtrates unter Zusatz von Methylorange mit $n/_1$-Salzsäure. Man wird bei 98er Soda 49 ccm $n/_1$-Salzsäure gebrauchen (1 ccm = 2 % Soda). Wie man sieht, wird in diesem Falle der Titer der Soda mit Ausschluß des in Wasser Unlöslichen ermittelt (englisches Verfahren), während bei der erstgenannten Titrationsmethode das Unlösliche (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd usw.) im Titer mitzählt (deutsches Verfahren). Einen sehr wesentlichen Unterschied bedeutet dies nicht, wenigstens nicht bei der Ammoniaksoda, deren Gesamtunlösliches (also mit Einschluß von auf den Titer gar nicht wirkenden Bestandteilen, wie Sand, Kohle usw.) nicht über $^1/_4$ % zu betragen pflegt.

Natürlich muß man sich überzeugen, daß der Halbliterkolben bis zur Marke genau 10 Pipettenfüllungen enthält. Da aber auch dann immer nur eine Pipette auf einen bestimmten Kolben paßt, und ferner auch bei aller Vorsicht die Pipetten nicht immer ganz genau dieselbe Menge von Flüssigkeit abliefern, so haben eben die deutschen Sodafabriken die im Eingange gegebene Vorschrift bevorzugt, wonach je 2,6500 g Soda abgewogen und direkt austitriert werden. Will man die Lösung (nach der englischen Methode) filtriert titrieren, so steht dem ja nichts im Wege [2]).

Es handelt sich nun weiter darum, wie das Ergebnis der Titrierung also die „Grädigkeit" der Soda, ausgedrückt werden soll [3]). In Deutschland bedeuten die „Grade" Prozente von Natriumcarbonat, was dann auf die kaustische Soda mit ausgedehnt wird, so daß bei dieser z. B. bis 132° vorkommen kann. Dies ist bei kaustischer Soda schon darum nicht rationell, weil man nach Graden einer Substanz zählt, die in diesem Falle als Verunreinigung anzusehen ist, ist aber eben Handelsgebrauch. Viel rationeller ist die von Gay-Lussac vorgeschlagene Bezeichnung nach Graden von „nutzbarem" Natron (englisch: available soda), worunter man alles versteht, was auf die Normalsäure wirkt, also Hydrat,

---

[1]) Wenn man, was doch mittels der S. 82 beschriebenen Vorrichtungen sehr leicht ist, bei den in $^1/_{10}$ ccm geteilten 50-ccm-Büretten auf $^1/_{40}$ ccm abliest, so kann der Ablesungsfehler 0,05 % Na_2CO_3 nicht überschreiten.

[2]) Vgl. über diese Frage Lunges Sodaindustrie 2. Aufl. II, 86 und am Schlusse dieses Abschnittes bei „Unlösliches".

[3]) Näheres darüber in Lunges Sodaindustrie, 2. Aufl., II, 90.

Carbonat, Silicat, Aluminat. Chemisch reine Soda würde also 58,49 solche Grade zeigen. Man nennt diese Bezeichnung gewöhnlich englische Grade, weil sie in England allgemein angenommen ist, leider aber nur nominell. In Wirklichkeit werden dort die Grade höher angegeben, bestenfalls unter Annahme des Äquivalents für $Na_2CO_3 = 54$ (statt 53,00), wie bei den Newcastler Graden; leider aber im wichtigsten Zentrum der englischen Sodafabrikation nach dem noch höheren Grade zeigenden „Liverpool test", für den gar keine Tabelle aufzustellen ist, weil er von den Handelschemikern ganz willkürlich ausgeführt wird. Trotz aller Versuche zur Abstellung dieses schweren, im vermeintlichen Interesse der westenglischen Fabrikanten und Händler liegenden Übelstandes besteht er noch ungeschwächt fort.

In Frankreich und Belgien bezeichnet man die Soda (auch Pottasche, Baryt usw.) aller Arten in einer den Gay-Lussac-Graden analogen Weise, nämlich allgemein nach ihrem titrimetrischen Werte, ohne Rücksicht auf die spezielle Form des Alkalis (ob NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 usw.), aber auf einer anderen Grundlage, nämlich der von Descroizilles angegebenen. Die französischen Grade bedeuten die Menge von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4), welche von 100 Teilen der betreffenden Soda neutralisiert werden. Da nun 10 g chemisch reiner Soda äquivalent sind 9,252 g H_2SO_4, so stellen sich die französischen Chemiker die „Descroizilles-Schwefelsäure" so her, daß genau 5 g chemisch reine Soda durch 92,52 „halbe Kubikzentimeter" (sogenannte „Divisions") Säure neutralisiert werden, demzufolge also letztere genau 100 g reine H_2SO_4 im Liter enthält. Zur Herstellung dieser „Descroizilles-Schwefelsäure" mengt man 50 l Wasser mit ca. 3150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und prüft wie S. 125 angegeben.

Nebenstehende Tabelle läßt das Verhältnis der deutschen, englischen und französischen Grade zueinander erkennen; wie kaum gesagt zu werden braucht, gilt sie auch für kaustische Soda und andere Produkte der Sodafabrikation.

Zur Untersuchung der Soda macht Böckmann noch die folgenden Bemerkungen:

„Von 10 Reklamationen, welche eine Sodafabrik im Laufe der Jahre erhält, sind gewiß 9 darauf zurückzuführen, daß mit der Chemie wenig vertraute Klienten die natürlich stets vollkommen wasserfrei bezogene Soda [1]) wochen- oder monatelang in offenen Fässern oder Säcken und vielleicht noch in der dampfgeschwängerten Atmosphäre einer Seifenfabrik u. dgl. stehen ließen und alsdann bei vorgenommener Titration einen total ungenügenden Titer entdeckten. Soda zieht an offener Luft relativ rasch und bis zu etwa 10% Feuchtigkeit im Laufe der Zeit an. Diese Feuchtigkeit ist natürlich der Soda ebensowenig eigentümlich, als sie etwa einen ursprünglichen Bestandteil des Schießpulvers ausmacht. Und wenn man bei letzterem deshalb allgemein von trockener resp. zuvor getrockneter Substanz ausgeht, so ist das Gleiche bei der Analyse der Soda ebenso geboten."

[1]) Soda, wie sie bei richtiger Behandlung aus den Calcinier- oder Trockenöfen kommt und verpackt wird, zeigt einen Glühverlust von stets unter 0,1%.

Tabelle XXI. Handelsgrade der Soda.

Gay-Lussac Grade % Na_2O	Deutsche Grade % Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	% NaOH	Gay-Lussac Grade % Na_2O	Deutsche Grade % Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	% NaOH
0,5	0,86	0,51	0,79	0,646	26	44,46	26,34	41,12	33,566
1	1,71	1,01	1,58	1,291	26,5	45,32	26,85	41,91	34,212
1,5	2,57	1,52	2,37	1,937	27	46,17	27,35	42,70	34,857
2	3,42	2,03	3,16	2,582	27,5	47,03	27,86	43,50	35,503
2,5	4,28	2,54	3,96	3,228	28	47,88	28,36	44,29	36,148
3	5,13	3,04	4,75	3,873	28,5	48,74	28,87	45,08	36,794
3,5	5,99	3,55	5,54	4,519	29	49,59	29,38	45,87	37,439
4	6,84	4,05	6,33	5,164	29,5	50,45	29,89	46,66	38,085
4,5	7,70	4,56	7,12	5,810	30	51,30	30,39	47,45	38,730
5	8,55	5,06	7,91	6,455	30,5	52,16	30,90	48,24	39,376
5,5	9,41	5,57	8,70	7,101	31	53,01	31,41	49,03	40,021
6	10,26	6,08	9,49	7,746	31,5	53,87	31,91	49,82	40,667
6,5	11,12	6,59	10,28	8,392	32	54,72	32,42	50,61	41,312
7	11,97	7,09	11,07	9,037	32,5	55,58	32,92	51,41	41,958
7,5	12,83	7,60	11,87	9,683	33	56,43	33,43	52,20	42,603
8	13,68	8,10	12,66	10,328	33,5	57,29	33,94	52,99	43,248
8,5	14,54	8,61	13,45	10,974	34	58,14	34,44	53,78	43,894
9	15,39	9,12	14,24	11,619	34,5	59,00	34,95	54,57	44,540
9,5	16,25	9,63	15,03	12,265	35	59,85	35,46	55,36	45,185
10	17,10	10,13	15,82	12,910	35,5	60,71	35,96	56,15	45,831
10,5	17,96	10,64	16,61	13,556	36	61,56	36,47	56,94	46,476
11	18,81	11,14	17,40	14,201	36,5	62,42	36,98	57,73	47,122
11,5	19,67	11,65	18,19	14,847	37	63,27	37,48	58,52	47,767
12	20,52	12,17	18,98	15,492	37,5	64,13	37,98	59,32	48,413
12,5	21,38	12,68	19,78	16,138	38	64,98	38,50	60,11	49,058
13	22,23	13,17	20,57	16,783	38,5	65,84	39,00	60,90	49,704
13,5	23,09	13,68	21,36	17,429	39	66,69	39,51	61,68	50,349
14	23,94	14,18	22,15	18,074	39,5	67,55	40,02	62,47	50,995
14,5	24,80	14,69	22,94	18,720	40	68,40	40,52	63,26	51,640
15	25,65	15,19	23,73	19,365	40,5	69,26	41,03	64,05	52,286
15,5	26,51	15,70	24,52	20,011	41	70,11	41,54	64,84	52,931
16	27,36	16,20	25,31	20,656	41,5	70,97	42,04	65,63	53,577
16,5	28,22	16,72	26,10	21,302	42	71,82	42,55	66,42	54,222
17	29,07	17,22	26,89	21,947	42,5	72,68	43,06	67,22	54,868
17,5	29,93	17,73	27,69	22,593	43	73,53	43,57	68,01	55,513
18	30,78	18,23	28,48	23,238	43,5	74,39	44,07	68,80	56,159
18,5	31,64	18,74	29,27	23,884	44	75,24	44,58	69,59	56,804
19	32,49	19,25	30,06	24,529	44,5	76,10	45,08	70,38	57,450
19,5	33,35	19,75	30,84	25,175	45	76,95	45,59	71,17	58,095
20	34,20	20,25	31,63	25,820	45,5	77,81	46,10	71,96	58,741
20,5	35,06	20,76	32,42	26,466	46	78,66	46,60	72,75	58,386
21	35,91	21,26	33,21	27,111	46,5	79,52	47,11	73,54	60,032
21,5	36,77	21,77	34,00	27,757	47	80,37	47,62	74,33	60,677
22	37,62	22,28	34,79	28,402	47,5	81,23	48,12	75,13	61,323
22,5	38,48	22,79	35,59	29,048	48	82,08	48,63	75,92	61,968
23	39,33	23,30	36,38	29,693	48,5	82,94	49,14	76,71	62,614
23,5	40,19	23,80	37,17	30,339	49	83,79	49,64	77,50	63,259
24	41,04	24,30	37,96	30,984	49,5	84,65	50,15	78,29	63,905
24,5	41,90	24,81	38,75	31,630	50	85,50	50,66	79,08	64,550
25	42,75	25,31	39,54	32,275	50,5	86,36	51,16	79,87	65,196
25,5	43,61	25,82	40,33	32,921	51	87,21	51,67	80,66	65,841

Gay-Lussac Grade % Na_2O	Deutsche Grade % Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	% NaOH	Gay-Lussac Grade % Na_2O	Deutsche Grade % Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	% NaOH
51,5	88,07	52,18	81,45	66,487	65	111,15	65,85	102,83	83,915
52	88,92	52,68	82,24	67,132	65,5	112,01	66,36	103,59	84,561
52,5	89,78	53,19	83,04	67,778	66	112,86	66,87	104,38	85,206
53	90.63	53,70	83,83	68,423	66,5	113,72	67,37	105,17	85,852
53,5	91,49	54,20	84,62	69,069	67	114,57	67,88	105,96	86,497
54	92,34	54,71	85,41	69,714	67,5	115,43	68,39	106,76	87,143
54,5	93,20	55,22	86,20	70,360	68	116,28	68,89	107,55	87,788
55	94,05	55,72	86,99	71,005	68,5	117,14	69,40	108,34	88,434
55,5	94,91	56,23	87,78	71,651	69	117,99	69,91	109,13	89,079
56	95,76	56,74	88,57	72,296	69,5	118,85	70,41	109,92	89,725
56,5	96,62	57,24	89,36	72,942	70	119,70	70,92	110,71	90,370
57	97,47	57,75	90,15	73,587	70,5	120,56	71,43	111,50	91,016
57,5	98,33	58,26	90,95	74,233	71	121,41	71,93	112,29	91,661
58	99,18	58,76	91,74	74,878	71,5	122,27	72,44	113,08	92,307
58,5	100.04	59,27	92,52	75,524	72	123,12	72,95	113,87	92,952
59	100,89	59,77	93,31	76,169	72,5	123,98	73,45	114,67	93,598
59,5	101,75	60,28	94,10	76,815	73	124,83	73,96	115,46	94,243
60	102,60	60,79	94,89	77,460	73,5	125,69	74,47	116,25	94,889
60,5	103,46	61,30	95,68	78,106	74	126,54	74,97	117,04	95,534
61	104,31	61,80	96,47	78,751	74,5	127,40	75,48	117,83	96,180
61,5	105,17	62,31	97,26	79,397	75	128,25	75,99	118,62	96,825
62	106,02	62,82	98,05	80,042	75,5	129,11	76,49	119,41	97,471
62,5	106,88	63,32	98,85	80,688	76	129,96	77,00	120,20	98,116
63	107,73	63,83	99,64	81,333	76,5	130,82	77,51	120,99	98,762
63,5	108,59	64,33	100,43	81,979	77	131,67	78,01	121,78	99,407
64	109,44	64,84	101,22	82,624	77,5	132,53	78,52	122,58	100,053
64,5	110,30	65,35	102,01	83,270					

Die gewöhnlichen Prüfungen der Soda. Hierher gehören neben der schon besprochenen Ermittelung des Titers die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Klarheit der Lösung, des Feinheitsgrades der Mahlung, des in Wasser Unlöslichen (nebst Eisenoxyd), des Kochsalzes und schwefelsauren Natrons [1]).

„a) Das spezifische Gewicht (besser als Dichte zu bezeichnen). Hierunter ist nicht etwa das eigentliche spezifische Gewicht zu verstehen, wie es im Pyknometer ermittelt wird, nachdem alle Zwischenräume der Soda durch eine sie nicht lösende Flüssigkeit (wie Benzol) ausgefüllt sind. Diese Ermittelung hätte absolut keinen praktischen Wert, denn alle Sodasorten der verschiedensten Herstellungsweise würden hierbei so ziemlich das gleiche spezifische Gewicht ergeben, da die geringen Verunreinigungen mit ihren ohnehin von der Soda nur wenig differierenden spezifischen Gewichten (reine Soda rund 2,5, Sulfat 2,6, Kochsalz 2,1) keinen großen Einfluß hierbei auszuüben vermögen."

„Es kommt dem Praktiker aber gerade darauf an, einen Zahlenausdruck für die je nach der vorhergegangenen Behandlung mehr oder

[1]) a bis d nach Böckmann.

weniger voluminöse oder dichte Beschaffenheit der betreffenden Sodasorte zu erhalten. Hierzu ist einzig und allein die Ermittelung des kubischen Gewichtes, d. h. der in einem Raume von genau bekanntem Inhalt eng zusammengeschichteten Gewichtsmenge Soda brauchbar."

„Ich benutze zu dieser spezifischen (oder strenger kubischen) Gewichtsbestimmung dicke runde, durch Absprengen des oberen Teiles von Präparatenfläschchen u. dgl. leicht herzustellende Gläser [1]), welche durch entsprechendes Abschleifen möglichst genau 100 ccm fassen. Letzterer Inhalt ist selbstverständlich keineswegs Bedingung — das Glas mag auch 95 oder 105 ccm fassen —, sondern nur behufs glatter Rechnung wünschenswert, wobei man eine zwischen 99,5 und 100,5 variierende Kapazität des Glases ohne Not zu rund 100 annehmen kann [2]). Den Inhalt des Glases ermittelt man vor seinem ersten Gebrauche, indem man es in bekannter Weise bis auf 0,1 ccm genau ausmißt. Außerdem wägt man das Glas auf 0,1 g genau und bemerkt beide Zahlen ein für allemal auf dem Glase. In Ermangelung eines solchen abgeschliffenen, dickwandigen, von einer Apparatenhandlung bezogenen Glases kann man selbstverständlich, wie schon erwähnt, den Hals eines geeigneten starkwandigen Fläschchens absprengen und letzteres verwenden. Auch ein in seinen Dimensionen geeignetes dickwandiges, kleines Becherglas (ohne Ausguß) genügt im Notfalle, obwohl es allerdings auch leicht zerbrechlich ist."

„Die zu untersuchende gemahlene und wasserfreie Soda wird nun in etwa 6 einzelnen Portionen eingetragen, indem man jedesmal das Glas längere Zeit auf den Tisch aufstößt, um auf diese Weise ein möglichst dichtes Einfüllen der Soda zu bewerkstelligen. Schließlich streicht man mit einer kleinen Glasplatte die über den Rand des Glases hervorragende Soda ab und wägt auf einer noch 0,1 g angebenden Wage. Die erhaltenen kubischen Gewichtszahlen gibt man auf 2 Dezimalen an. Die Resultate stimmen untereinander mit einer Differenz von höchstens 2 Einheiten in der zweiten Dezimale (wobei man noch nicht einmal allzu ängstlich auf 0,1 g genau abzuwägen braucht)."

„Hinsichtlich des kubischen Gewichtes kann man drei Arten von Soda unterscheiden: leichte (kubisches Gewicht von ca. 0,8—1,0), mittelschwere (etwa 1,0—1,25) und schwere (ca. 1,25—1,50)."

„Es sei hier nochmals betont, daß man gut übereinstimmende Zahlen bei dieser Bestimmungsmethode nur dann erhält, wenn man die Soda in einer Reihe einzelner (nicht zu großer) Portionen einfüllt und vor jedem neuen Einfüllen so lange durch fortwährendes Aufstoßen des Glases auf die Tischplatte den Inhalt des Glases derart zusammengerüttelt hat, daß beispielsweise ein Fingernagel keinen Eindruck mehr in der Masse hinterläßt."

[1]) „Auf meine Veranlassung liefert C. Desaga, Heidelberg, solche Gläser für kubische Gewichtsbestimmungen zu ungefähren obigen Dimensionen und mit einer Kapazität von möglichst genau 100 ccm.

[2]) „Angenommen, eine Soda habe in diesem Glase 102 g gewogen, so ist ihr kubisches Gewicht 1,02, 1,02, 1,01, wenn die Kapazität zu 99,5, 100,0 und 100,5 angenommen wird. Man sieht also, daß ein Spielraum von ± 0,5 ccm bei diesen 100-ccm-Gläsern gestattet ist."

„Ganz andere, aber unter sich ebenfalls wieder recht gut stimmende und deshalb im praktischen Betrieb ebenfalls verwendbare Zahlen erhält man, wenn man umgekehrt, statt die Soda so fest als möglich in das Gefäß einzurütteln, sie ohne allen Druck und ohne alle Berührung des Gefäßes beim Einfüllen in letzteres, dessen genauer Inhalt bekannt ist, gibt. Diese Methode eignet sich mehr für eine an Ort und Stelle (im Verpackungsraume) vorzunehmende empirische Probe. Man füllt beispielsweise in ein Kästchen von vollkommen ausgetrocknetem Holze und von den genauen lichten Dimensionen $40 \times 25 \times 20$, also entsprechend einem möglichst genauen Inhalte von 20 l mittels einer reinen hölzernen Schaufel die betreffende Soda ein, indem man dabei auf das sorgfältigste ein Berühren des Kästchens mit den Händen oder Füßen oder mit der Schaufel vermeidet. Man streicht vorsichtig mit einem geraden Stück Holz ab, wägt und findet durch Multiplikation mit 50 das Kubikmetergewicht der Soda."

„b) Die Klarheit der Lösung ermittelt man, indem man 25 g Soda in $^1/_2$ l warmem Wasser in einem Becherglase auflöst und die erhaltene, etwas abgekühlte Lösung mit einer in gleicher Weise bereiteten Normallösung vergleicht."

„Die Ammoniaksoda gibt vermöge ihrer großen Reinheit relativ sehr klare Lösungen, was für Farbenfabriken u. dgl. besonders angenehm ist. Selbstverständlich kann man aber von einem minimale Verunreinigungen stets enthaltenden Handelsprodukte, wie es die Soda ist, keine ideale „Blanklöslichkeit" verlangen."

„c) Der Feinheitsgrad der Mahlung wird nur bei ganz schwerer Soda, welche einen der wachsenden Schwere (und Schmelzbarkeit) entsprechend steigenden Gehalt an gröberen Körnern aufweisen wird, bestimmt und auch hier in der Regel nur dann, wenn man Ursache hat, in die genügend feine Mahlung Zweifel zu setzen. Auf einem größeren Siebe von etwa 35 cm Durchmesser und von 2 mm Maschenweite werden 1000—1500 g der betreffenden Soda durchgesiebt und die auf dem Siebe verbleibenden gröberen Körner gewogen. Man soll hierbei nicht über 5% der Soda als Siebrückstand finden."

„d) Das in Wasser Unlösliche. Man wägt 50 g (oder bei sehr wenig Unlöslichem 100 g) in einem größeren Becherglase auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage ab, setzt unter beständigem, gelindem Umschwenken (damit sich keine zusammenhängenden und alsdann schwer löslichen Klumpen bilden) eine zum Lösen genügende Menge warmen Wassers hinzu und läßt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Dampftrockenschranke oder dgl. absetzen. Oft kann man dann, falls das Unlösliche sich vollkommen abgelagert hat, den größten Teil der darüberstehenden Flüssigkeit abhebern oder vorsichtig abgießen. Man filtriert auf ein Filter, das mit einem zweiten Filter genau tariert ist, und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus, worauf man die beiden Filter im Trockenschranke trocknet."

„Zur Bestimmung des im Unlöslichen enthaltenen Eisenoxydes befeuchtet man das gewogene trockene Filter wieder mit Wasser und

löst das Eisenoxyd auf dem Filter mit warmer Salzsäure. Im Filtrate fällt man wieder mit Ammoniak, löst den neu entstandenen, abfiltrierten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titriert nach Reduktion mit Zink mit Permanganatlösung. (Das direkte Titrieren der salzsauren, reduzierten und sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Mangansulfatlösung gibt weniger scharfe Endreaktion.)"

e) Kochsalz. 2 g Ammoniaksoda resp. 5 g Leblanc - Soda werden mit Salpetersäure so lange neutralisiert, bis empfindliches Lackmuspapier eine noch schwach alkalische oder eine gerade neutrale Reaktion zeigt. Alsdann färbt man mit Chromatlösung und titriert mit Silberlösung oder in der sauren Lösung nach Volhard S. 169.

f) Sulfat. 5 resp. 10 g Soda werden in Salzsäure gelöst, und das heiße Filtrat wird mit heißer Bariumchloridlösung gefällt.

Die vollständige Analyse der Soda. Zu den schon erwähnten Prüfungen und Bestimmungen kommt hier noch die Bestimmung der näheren Bestandteile des in Wasser Unlöslichen (außer Eisenoxyd noch Sand und Kohle, Tonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia), von Bicarbonat, Ätznatron, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron, kieselsaurem Natron und Natriumaluminat. Hiervon finden sich die letztgenannten vier Verbindungen nur in Leblanc - Soda. Außerdem wird man bei Soda, die nicht am Orte ihrer Erzeugung selbst untersucht wird, und die also durch Lagern an freier Luft Wasser angezogen haben kann, letzteres zu bestimmen haben, was durch Trocknen im Exsiccator über konzentrierte Schwefelsäure, oder sicherer durch halbstündiges Erhitzen bei 300°, oder durch schwaches Glühen geschehen kann (vgl. S. 127).

Vor Ausführung der einzelnen Bestimmungen wird man sich namentlich vergewissern, ob Ätznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron überhaupt vorhanden sind. Etwas Sodalösung wird bei Luftabschluß mit Bariumchlorid im Überschuß gefällt und geprüft, ob das Filtrat empfindliches Lackmuspapier bläut (Ätznatron). Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium, und eine dritte nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Stärkekleister auf Entfärbung von verdünnter Jodlösung (schwefligsaures Natron) geprüft.

100 g Soda werden in einem großen Becherglase unter beständigem Umschwenken mit warmem Wasser bis zur Lösung versetzt, an einem warmen Orte ca. $^1/_2$ Stunde absetzen gelassen und alsdann durch ein mit einem genau gleich schweren tarierten Filter in einen 1-Literkolben abfiltriert. Nach völligem Auswaschen des Unlöslichen mit warmem Wasser füllt man das Filtrat bis zur Marke auf.

1. Das Filtrat. a) Chlornatrium. 20 ccm (= 2 g Soda) bei Ammoniaksoda, resp. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc - Soda werden nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure mit Silbernitratlösung titriert (S. 892).

b) Sulfat. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc - Soda, resp. 100 ccm (= 10 g Soda) bei Ammoniaksoda werden mit Salzsäure eben schwach sauer gemacht und aus der heißen Lösung mit Bariumchloridlösung gefällt.

c) Bicarbonat. Dieses kann nur (in geringen Mengen) in Ammoniaksoda vorkommen und wird nach S. 967 bestimmt, wobei man mindestens 5 g, und zwar in kaltem Wasser und ohne Umschütteln auflösen muß.

d) Ätznatron kann nur in (unvollständig carbonatierter) Leblanc-Soda vorkommen und wird in 100 ccm der Lösung (= 10 g Soda) nach S. 915 bestimmt.

e) Schwefelnatrium bestimmt man nach Lestelle (Compt. rend. 55, 739; 1862), dessen Verfahren sich gut bewährt hat, in 50 ccm = 5 g durch Titrieren mit ammoniakalischer Silberlösung, welche im Liter 13,82 g Ag enthält und pro Kubikzentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt. Man erhitzt die Sodalösung zum Sieden, setzt Ammoniak zu und tröpfelt die Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette zu, so lange, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtriert man gegen das Ende der Operation und titriert das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jedes Kubikzentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 % Na_2S in der Soda an.

Zur Bereitung der ammoniakalischen Silberlösung löst man 13,82 g Feinsilber in reiner Salpetersäure, versetzt die Lösung mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit und verdünnt alsdann auf 1 l. Jedes Kubikzentimeter hiervon zeigt 0,005 g Na_2S, resp. in unserem Falle 0,1 % Na_2S in der Soda an.

f) Schwefligsaures Natron. 50 ccm des Filtrates (= 5 g Soda) werden mit Essigsäure angesäuert, Stärkelösung zugesetzt und mit $n/_{10}$-Jodlösung bis Blau titriert. Jedes Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Jodlösung zeigt 0,006303 g Na_2SO_3 oder hier = 0,1261 % an. Man kann auch die bei Rohsoda (S. 916) erwähnte Jodlösung von 3,252 g Jod im Liter anwenden, von welcher ein Kubikzentimeter 0,001615 g Na_2SO_3 oder hier 0,0323 % anzeigt. Hiervon muß man den (sehr geringen) Betrag von e) abziehen, wobei man I ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der $n/_{10}$-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

g) Kieselsaures Natron und Natriumaluminat. 100 ccm Filtrat (= 10 g Soda) werden in einer geräumigen, gut 1 l fassenden Porzellanschale [1]) mit Salzsäure nach und nach sauer gemacht, zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft, völlig ausgetrocknet und alsdann die Kieselsäure und im Filtrate die Tonerde auf bekannte Weise bestimmt.

---

[1]) Wegen der bekannten lösenden Wirkung von Sodalösungen auf Glas wird man diese beiden, übrigens nur selten ausgeführten Bestimmungen besser mit einer besonderen, gleich in der Porzellanschale oder einer Platinschale gelösten Menge von 10 g Soda vornehmen. Bei der geringen Menge der Kieselsäure kommt deren Einfluß auf die Trennung von Carbonat und Ätznatron nicht in Betracht.

2. Das Unlösliche (Böckmann). Man befeuchtet das Filter wieder mit Wasser und löst Eisenoxyd, Tonerde, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia durch Zusatz von Salzsäure. Das Filter wird vollständig mit warmem Wasser ausgewaschen und alsdann von neuem getrocknet und gewogen, wobei wieder das andere Filter als Tara dient. Man erfährt so Sand + Kohle. Das Tarafilter wird nun im Platintiegel verascht und das Gewicht dieser Asche ermittelt. Alsdann verbrennt man auch das Sand und Kohle enthaltende Filter im Platintiegel, wägt nach vollendeter Veraschung und zieht vom erhaltenen Gewichte das doppelte Gewicht der Asche des Tarafilters ab. Man erfährt so den aus Sand bestehenden Glührückstand und durch Differenz die Kohle.

Das salzsaure Filtrat wird nun auch bei sogenannten „vollständigen" technischen Sodaanalysen meistens nicht eingehender auf seine vier Einzelbestandteile untersucht, sondern man begnügt sich, in demselben das Eisenoxyd nach S. 856 titrimetrisch zu ermitteln und (unter Vernachlässigung des Gehaltes an Tonerde und Magnesiumcarbonat) den Rest des Unlöslichen (nach Abzug von Sand, Kohle und Eisenoxyd) als Calciumcarbonat zu verrechnen, was für technische Zwecke vollkommen zulässig ist.

Es erübrigt hier noch, einige Worte über die Bestimmung des kohlensauren Natrons zu sagen. Bei Ermittelung des sog. „Gesamttiters", d. h. des Titers der unfiltrierten Soda (siehe S. 947), kann als Soda mit titriert werden: kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und die Sesquioxyde des in Wasser Unlöslichen, ferner Ätznatron, Natriumbicarbonat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, kieselsaures Natron und Natriumaluminat. Ermittelt man den Titer der filtrierten Soda, so fällt natürlich der Einfluß der oben genannten Bestandteile des Unlöslichen weg. Aber überhaupt spielt bei normal fabrizierter Ammoniak- und Leblanc-Soda (sofern man es bei letzterer nicht mit schlechter Sekundaqualität zu tun hat) dieser Einfluß der genannten unlöslichen und löslichen Bestandteile auf den Titer keine große Rolle. Hat man beispielsweise ermittelt, daß der „Gesamttiter" einer Soda (d. h. also einschließlich des Unlöslichen) 98,4° ist, und hat diese Soda 0,33% in Wasser Unlösliches, so zieht man rund 0,3° ab und nimmt rund 98,1% kohlensaures Natron an. Eine 98er Soda muß, wenn man den „löslichen Titer", also der Soda in filtrierter Lösung, ermittelt, mindestens 98° haben, und man kann diese letzteren dann unbedenklich als „kohlensaures Natron" (natürlich im technischen, nicht im streng chemischen Sinne) bezeichnen, da die übrigen in Wasser löslichen Verunreinigungen nicht nur in minimalen Mengen in normaler Soda enthalten sind, sondern auch — wenn man von der Verwendung der Soda zur Krystallsodafabrikation absieht — bei allen anderen wichtigeren technischen Verwendungsarten gerade ebenso wie das ihnen äquivalente Natriumcarbonat wirken.

Will man aber in Ausnahmefällen den Gehalt an Natriumcarbonat möglichst genau ermitteln, so ergibt sich die indirekte Berechnung desselben mit Hilfe des Gesamttiters oder des wasserlöslichen Titers

und der gefundenen Gehalte sämtlicher obengenannter, den Titer beeinflussender Substanzen, für welche man ihre dem Natriumcarbonat äquivalenten Mengen abzuziehen hat, von selbst. Die direkte Bestimmung des Natriumcarbonates, resp. des Kohlensäuregehaltes der Soda nimmt man am sichersten gasvolumetrisch nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 213) vor.

Man verlangt von einer guten Soda gegenwärtig, daß sie nicht über etwa 0,4% in Wasser Unlösliches und über etwa 0,1% in Salzsäure Unlösliches und nicht über ca. 0,02% Eisenoxyd habe. Die Ammoniaksoda und speziell die Solvaysche Soda geht beträchtlich unter diese Maxima herab.

Sulfat findet sich in der Ammoniaksoda, falls es nicht absichtlich zugesetzt wurde, nicht oder nur in weniger als 0,1% betragenden Spuren. Die beste Leblanc-Soda zeigt einen Gehalt von $^1/_2$—1% Sulfat; die geringeren Sorten können 8% und noch mehr davon enthalten.

Kochsalz enthält die Ammoniaksoda von $^1/_2$ bis ca. $2^1/_2$%, je nachdem es 98er oder 96/98er Soda ist. Gute Leblanc-Soda enthält etwa $^1/_4$—$^1/_2$% NaCl.

Über Prüfung der nur von der Leblanc-Sodaindustrie erzeugten Sekundasoda vgl. man S. 553 der letzten Auflage dieses Werkes.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $^1/_4$—$^1/_2$% und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1% betragen. Bei 2% Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und mißfarbig. (Wie schon S. 944 erwähnt, kann Soda bis zu 10% Feuchtigkeit mit Leichtigkeit beim Lagern an feuchter Luft aufnehmen.)

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlornatrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen, aber auch keinen nützlichen Einfluß aus, wenigstens in den Mengen, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich in der Grädigkeit reduzierter) Soda vorkommen.

Prüfung der chemisch-reinen Soda.

Das für analytische Zwecke in der Regel benutzte Natrium carbonic. puriss. enthält nach Krauch (Prüfung der chem. Reagenzien, 3. Aufl. S. 265) noch minimale Spuren von Eisen, Salz und Sulfat. Man sollte deshalb für Titerstellungen u. dgl. stets nur das vollständig reine und vollständig entwässerte Natrium carbonic. chem. pur. sicc. anhydr. pro analysi verwenden. Kißling (Chem. Ztg. 14, 136; 1890) fand das E. Mercksche (aus dem Natr. carbonic. chem. pur. cryst. hergestellte) Natrium carbonic. sicc. pulv. chem. pur. (pro analysi) nur aus Natrium, Kohlensäure und Wasser bestehend; das Salz verlor bei 150° 0,63% CO_2 und 14,76% (entsprechend einem Molekül) Wasser, enthielt daher etwas Bicarbonat. Das Natrium carbonic. pur. sicc. anhydr. der Listen hat nach Krauch (l. c.) noch 2—3% H_2O.

Bei den im nachfolgenden angegebenen Prüfungsvorschriften sind die im Krauchschen und Merckschen Buche verzeichneten mit einem * kenntlich gemacht.

Wasserunlösliches (Merck)*. 20 g sollen sich in 80 ccm Wasser klar und farblos lösen.

Silicat (Merck)*. 20 g kryst. Natriumcarbonat werden in einer Platinschale in 30 ccm Salzsäure (D. 1,124) gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Abdampfrückstand wird eine halbe Stunde bei 120° getrocknet und sodann in 3 ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung soll vollständig klar sein.

Sulfat (Merck)*. 10 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und Bariumchlorid zugefügt; nach 12stündigem Stehen zeigt sich keine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Nitrat (Merck)*. Man löst 1 g in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und schichtet diese Flüssigkeit auf 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Diphenylamin in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser. An der Berührungsstelle beider Schichten darf eine blaue Färbung nicht eintreten.

Chlornatrium*. Die schwach saure Lösung von 2 g in 20 ccm Wasser und verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber nicht verändert.

Arsen*. 5 g Zinc. met. granulat. arsenfrei werden in eine etwa 200 ccm fassende Entwicklungsflasche des Marshschen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Teilen Wasser) in Gang gesetzt; nachdem der Apparat und die Reagenzien in üblicher Weise geprüft sind, löst man 15 g Soda in wenig Wasser, übersättigt diese Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, gibt sie in den Marshschen Apparat und hält die langsame Gasentwicklung ca. $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reduktionsröhre zeigen.

Lösliche organische Eisenverbindungen. 25 g Soda werden in 100 ccm lauwarmem destillierten Wasser gelöst und je 2 Teile der durch ein Faltenfilter filtrierten Sodalösung mit etwa 1 Teil frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Flüssigkeit darf auch nach etwa einer Stunde keine grünliche oder gar schwärzliche Färbung annehmen, soll vielmehr vollkommen farblos bleiben. Durch eine Vorprüfung hat man sich zu überzeugen, daß das destillierte Wasser mit dem Schwefelwasserstoffwasser auch nach längerer Einwirkung vollkommen klar und farblos bleibt.

Krauch (l. c.) prüft auf schwere Metalle überhaupt in ähnlicher Weise. 20 g Soda werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Salzsäure (D. 1,124) versetzt und Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, wobei sich keine Veränderung zeigen darf. Auch auf Zusatz von 5 ccm Ammoniak und Schwefelammonium soll kein Niederschlag und keine Trübung oder grüne Färbung eintreten.

Phosphat (Merck)*: 20 g werden in 50 ccm Salpetersäure (D. 1,153) gelöst und 50 ccm einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon zugegeben. Man stellt die Flüssigkeit bei 40° C. 2 Stunden beiseite, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf.

Ammonsalze. Nach Krauch (l. c.) erhitzt man einige Gramme Soda im Reagensglase, in dessen oberem, lose verschlossenen Teile befeuchtetes Kurkumapapier eingeklemmt ist. Man kann auf diese Weise noch $^1/_{10}\,^0/_0$ Ammoniak nachweisen, während man ohne Zuhilfenahme des Reagenspapiers in derselben Probe höchstens noch $1^0/_0$ Ammonsalz durch den Geruchsinn wahrnehmen soll. Jedenfalls aber wird diese Geruchsprobe unvergleichlich schärfer, wenn man die zu prüfende Soda in Wasser löst (etwa 10 g in 500 ccm Wasser) und in dem S. 776f. beschriebenen einfachen Destillationsapparate für die Ulschsche Methode der Salpeterbestimmung (selbstverständlich ohne allen weiteren Zusatz) destilliert, wobei man zeitweise das in die Vorlage tauchende Glasrohr herausnimmt und die dem Rohre entweichenden Dämpfe auf den Geruch prüft.

Nach Merck darf bei Zusatz von 1 ccm Neßlers Reagens (10 g Mercurijodid mit Wasser verrieben, in eine Flasche gespült, mit 5 g Jodkalium versetzt, hierauf 20 g Natriumhydrat in wenig Wasser gelöst zugefügt, auf 100 ccm gebracht und die geklärte Flüssigkeit im Dunkeln aufbewahrt) zu einer Lösung von 10 g Soda in 50 ccm Wasser keine Veränderung eintreten.

Kalk und Magnesia (Merck)*. Die Lösung von 10 g Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (D. 1,124) wird mit 5 ccm Ammoniaklösung (D. 0,96) und Ammonoxalatlösung versetzt. Die Flüssigkeit muß vollkommen klar bleiben und darf auch durch Ammonphosphatlösung keine Veränderung erleiden.

Thiosulfat*. Man prüft die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 : 50) mit Silbernitrat. Zeigt sich hierbei nach mehreren Minuten nur eine weißliche Opalescenz (Chlorid), so ist weder Thiosulfat noch Arsen in merklicher Menge zugegen. Eine rötliche oder gelbliche Trübung zeigt Arsen an, und eine braune oder schwarze Trübung deutet auf Thiosulfat. (Vgl. auch S. 965.)

Kalium*. Durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch die Soda gelb gefärbte Flamme nicht oder nur vorübergehend rot erscheinen. Nach Krauch genügen schon Bruchteile eines Prozentes von Kalisalzen, um die rote Kaliflamme bei diesem Versuche dauernd zu erkennen.

Ätznatron*. Spuren hiervon weist man qualitativ am besten mit dem Dobbinschen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) nach. Kißling (Chem.-Ztg. 14, Rep. 136; 1890) gibt zu seiner Bereitung folgende Vorschrift: Eine Lösung von 5 g Kaliumjodid wird mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem man abfiltriert. Sodann gibt man 1 g Ammonchlorid hinzu und versetzt vorsichtig mit so viel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtriert hiervon ab und verdünnt das Filtrat auf 1 l. Um Soda auf Ätznatron zu prüfen, gibt man etwas Sodalösung auf ein Uhrglas und fügt das Dobbinsche Reagens hinzu. Die geringsten Spuren Alkalihydrat verraten sich hierbei durch Gelbfärbung.

Nach Merck löst man in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt 3 g krystallisiertes Natriumcarbonat in 50 ccm Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit einer Lösung von 6 g krystallisiertem Bariumchlorid in 30 ccm Wasser und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach gutem Umschütteln filtriert man und versetzt 50 ccm des Filtrats mit Phenolphthaleinlösung. Die Flüssigkeit darf sich nicht rot färben.

B. Krystallsoda.

Die Krystallsoda des Handels besteht im wesentlichen aus dem zehnfachen Hydrat, Na_2CO_3, 10 H_2O, das im chemisch reinen Zustande 21,67 % Na_2O, 15,38 % CO_2 (zusammen also 37,05% Na_2CO_3) und 62,95% H_2O entspricht. Über seine Eigenschaften vgl. z. B. Lunges Handb. d. Sodaindustrie II, 36; in demselben Werke (II, 645) sind auch einige besondere Formen der Krystallsoda und Waren mit geringerem Krystallwassergehalt beschrieben, von denen die wichtigste das „Crystal Carbonate" mit 82,0% Na_2CO_3 und 17% H_2O (im wesentlichen Na_2CO_3, H_2O) ist, die aber keine irgend bedeutende Rolle im Handel spielen.

Die Krystallsoda des Handels enthält selten den theoretischen Wassergehalt, sondern entweder, da sie meist nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist, einen kleinen Überschuß von Wasser, der aber nie 1% überschreiten sollte, oder aber, wenn sie zu lange an der Luft gelegen hat, infolge von Verwitterung etwas zu wenig Wasser, worüber sich die Käufer allerdings nicht beklagen sollten. Da die verwitterte Soda etwas unscheinbar aussieht, so mögen solche Klagen immerhin vorkommen.

Die Handelsware ist nie frei von Natriumchlorid und Natriumsulfat. Der Gehalt an dem ersteren soll nicht wesentlich über 0,5% steigen. Derjenige an Natriumsulfat wird, da dies zur Erzielung harter Krystalle notwendig ist (vgl. Lunges Handb. d. Sodaindustrie II, 639) selten unter 1% betragen und kann bis 2% steigen. Ein höherer Gehalt an Natriumsulfat ist als unstatthaft zu bezeichnen, um so mehr, als diese Verfälschung bisweilen absichtlich vorgenommen wird. Man kann verlangen, daß eine Krystallsoda des Handels, mit Rücksicht auf alle Verunreinigungen, jedenfalls nicht unter 34% Na_2CO_3 titrieren soll; meist wird sie 35% zeigen, bei verwitterter Ware natürlich mehr. Die Fabrikanten würden gern einen Spielraum bis hinunter auf 32% haben, der ihnen aber nicht immer bewilligt werden wird.

Die Bestimmung des alkalimetrischen Titers sowie der Verunreinigungen geschieht ganz wie bei der calcinierten Soda.

Gröbere Verunreinigungen, wie Unlösliches, Eisen usw., die früher bei der ziemlich roh fabrizierten, gelblichen englischen Krystallsoda häufig vorkamen, werden in guter, weißer, durchscheinender Ware, wie sie heut allgemein ist, nicht anzunehmen sein. Die gelbliche Farbe kann übrigens teilweise von organischen Substanzen herrühren.

Die „chemisch reine Krystallsoda" (Natrium carbon. cryst. chem. pur.) wird wie S. 956ff. geprüft.

Anhang:

Wasserglas, Natronwasserglas (Natronsilicat).

Das feste Handelsprodukt ist in reinem Zustande weiß glasartig, meistenteils aber durch Eisenoxydul-Gehalt grünlich, oder durch Eisenoxyd grau-gelb gefärbt. Handelsüblich ist eine wässerige Lösung von 37—40° (seltener von 30—33° Bé).

a) Gebundenes und freies Alkali. Man löst 50 g Wasserglas zu 500 ccm. 100 ccm Lösung werden mit Normalsäure und Methylorange als Indicator titriert.

1 ccm Normalsäure entspricht:

0,031 (log = 0,49136 — 2) g Na_2O bzw. 0,0400 (log = 0,60217 — 2) g NaOH.

b) Kieselsäure. 100 ccm werden mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure in der Platinschale zersetzt, zur Trockne gebracht, mehrfach mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und eingedampft, schließlich bei 110—120° durch 2 Stunden erhitzt, mit warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, gewaschen und nach starkem Glühen als SiO_2 gewogen.

c) Kochsalz, Neutralsalze. Das Filtrat von Kieselsäure wird mit Ammoniak, Ammoncarbonat und Ammonoxalat versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, Eisen-, Tonerde- und Kalk-Verbindungen abfiltriert, das Filtrat eingedampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen verjagt und das rückbleibende NaCl gewogen. Überschüssiges Kochsalz ergibt sich aus diesem Werte abzüglich des durch Neutralisation mit Salzsäure nach a) entstehenden Kochsalzes.

d) Verunreinigungen. Als Verunreinigungen kommen im technischen Wasserglas neben wasserunlöslichen Chloriden, Eisen- und Tonerde-Verbindungen, geringe Mengen Phosphorsäure und Sulfate der Alkalien vor.

C. Kaustische Soda (Ätznatron).

Das chemisch reine Natriumhydrat wird nur durch Behandlung von Natriummetall mit Wasser erhalten und ist nicht Gegenstand des Großhandels. Über seine Eigenschaften vgl. Lunges Sodaindustrie II, 69ff., wo auch die von Gerlach ermittelten Siedepunkte der Natronlaugen angegeben sind.

Die folgende Tabelle zeigt den Gehalt der Lösungen von reinem Ätznatron bei 15°. Doch muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die technischen Laugen in diesem Falle noch mehr als bei Soda, den Säuren usw. von den Eigenschaften der reinen Substanz abweichen. Eine ausführliche Tabelle über die Veränderung des spezifischen Gewichts der Ätznatronlaugen durch die Temperatur findet sich in Lunge und Berls Taschenbuch 5. Aufl. S. 216—219.

Tabelle XXII.

Spezifische Gewichte von Ätznatronlösungen bei 15°.

NB. Diese Tabelle gilt nur für Lösungen von ganz reinem NaOH. Für 0—28% berechnet nach Wegscheiders Formel:

$$d\,t = d_w^t + (0{,}0116027 - 0{,}0^4 25111\,t + 0{,}0^6 10222\,t^2)\,P - (0{,}0^4 10817 - 0{,}0^6 36748\,t + 0{,}0^9 2034\,t^2)\,P^2.$$

(Monatsh. f. Chem. **27**, 25; 1905), für Prozentgehalte von 28—33% nach Versuchen von Lunge und von 33—39% nach Versuchen von Bousfield und Lowry (Phil. Trans. **204**, 253; 1905) für steigende Baumégrade.

Spez. Gew.	Baumé	% Na_2O	% NaOH	1 cbm enthält Kilogramm Na_2O	1 cbm enthält Kilogramm NaOH
1,007	1	0,46	0,59	4,6	6,0
1,014	2	0,93	1,20	9,4	12,0
1,022	3	1,43	1,85	14,6	18,9
1,029	4	1,94	2,50	20,0	25,7
1,036	5	2,44	3,15	25,3	32,6
1,045	6	2,94	3,79	30,7	39,6
1,052	7	3,49	4,50	36,7	47,3
1,060	8	4,03	5,20	42,7	55,0
1,067	9	4,54	5,86	48,4	62,5
1,075	10	5,10	6,58	54,8	70,7
1,083	11	5,66	7,30	61,3	79,1
1,091	12	6,25	8,07	68,3	88,0
1,100	13	6,81	8,78	74,9	96,6
1,108	14	7,36	9,50	81,5	105,3
1,116	15	7,98	10,30	89,0	114,9
1,125	16	8,57	11,06	96,4	124,4
1,134	17	9,22	11,90	104,6	134,9
1,142	18	9,84	12,69	112,5	145,0
1,152	19	10,46	13,50	120,5	155,5
1,162	20	11,12	14,35	129,2	166,7
1,171	21	11,74	15,15	137,5	177,4
1,180	22	12,40	16,00	146,3	188,8
1,190	23	13,11	16,91	156,0	201,2
1,200	24	13,80	17,81	165,6	213,7
1,210	25	14,50	18,71	175,5	226,4
1,220	26	15,23	19,65	185,8	239,7
1,230	27	15,97	20,60	196,6	253,6
1,241	28	16,70	21,55	207,2	267,4
1,252	29	17,43	22,50	218,2	281,7
1,263	30	18,21	23,50	230,0	296,8
1,274	31	18,97	24,48	241,7	311,9
1,285	32	19,77	25,50	254,0	327,7
1,297	33	20,60	26,58	267,2	344,7
1,308	34	21,43	27,65	280,0	361,7
1,320	35	22,35	28,83	295,0	380,6
1,332	36	23,25	30,00	309,7	399,6
1,345	37	24,18	31,20	325,2	419,6
1,357	38	25,19	32,50	341,8	441,0
1,370	39	26,14	33,73	358,1	462,1
1,383	40	27,13	35,00	375,2	484,1
1,397	41	28,18	36,36	393,7	507,9
1,410	42	29,18	37,65	411,4	530,9
1,424	43	30,27	39,06	431,0	556,2
1,438	44	31,37	40,47	451,1	582,0

Spez. Gew.	Baumé	% Na_2O	% NaOH	1 cbm enthält kg	
				Na_2O	NaOH
1,453	45	32,57	42,02	473,2	610,6
1,468	46	33,77	43,58	495,7	639,8
1,483	47	35,00	45,16	519,1	669,7
1,498	48	36,22	46,73	542,6	700,0
1,514	49	37,52	48,41	568,1	732,9
1,530	50	38,83	50,10	594,1	766,5

Die Probenahme bei den in eisernen Trommeln verpackten Blöcken von kaustischer Soda ist natürlich nicht nach den im allgemeinen Teile entwickelten Regeln durchzuführen. Man muß beachten, daß der Inhalt einer Trommel durchaus nicht eine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Teilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel zunächst befindlichen Teile repräsentieren am besten die durchschnittliche Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der mehr im Innern befindlichen Masse, wo das Erstarren langsamer erfolgte. Dadurch haben die Verunreinigungen, besonders Chlorid und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, so daß die Zusammensetzung eine ungleichmäßige wird. Man muß deshalb die Proben für Verkaufszwecke aus den Trommeln an möglichst vielen Stellen entnehmen, am sichersten im noch geschmolzenen Zustande. Für den inneren Fabrikgebrauch schöpft man am besten aus jedem Kessel während des Entleerens drei Proben von oben, von der Mitte und von unten, gießt eine nach der anderen auf eine Platte (wobei sie sich, da sie inzwischen erstarren, später leicht voneinander absondern lassen) und benutzt die mittlere Probe vorzugsweise zur Analyse.

Die Muster ziehen selbst in wohlverschlossenen Flaschen leicht an der Oberfläche Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an, was sich durch das Entstehen einer blinden Kruste zeigt. Diese Kruste muß vor dem Abwägen der Proben durch Abkratzen entfernt werden.

Ist die Natronlauge CO_2-haltig, so sind bei 20° C zu den in der vorstehenden Tabelle angegebenen spezifischen Gewichten die folgenden Werte zu addieren (Wegscheider).

Tabelle XXIII.

% NaOH aus dem Gesamttiter	% CO_2					
	0,5	1	2	3	4	5
1	0,002	—	—	—	—	—
10	3	0,005	0,010	0,016	0,021	0,027
20	3	6	12	19	25	32
28	3	7	14	21	28	35

Diese Tabelle kann ohne erheblichen Fehler auch für Temperaturen zwischen 0° und 30° benutzt werden; für Lösungen unter 12% NaOH oder unter 0,8% CO_2 auch bis 100°. Für NaOH- oder CO_2-reichere Laugen dient folgende Interpolationstabelle:

Tabelle XXIV.

% NaOH aus dem Gesamttiter	% CO_2			
	0,5	1	3	5
		60° C		
1	0,002	—	—	—
10	2	0,005	0,016	0,027
20	3	6	17	30
28	3	6	19	32
		100° C		
1	0,002	—	—	—
10	2	0,005	0,015	0,027
20	2	5	16	27
28	2	5	16	28

Nach Böckmann soll man ein (zur Verhütung von Wasseranziehung selbstverständlich sehr rasches) vorheriges oberflächliches Pulvern der Probe vornehmen, weil, wenn man die einzelnen kleinen Stückchen statt des homogeneren groben Pulvers der Reihe nach für die Bestimmungen abwägen wollte, man Differenzen bis zu 1% des Gesamtresultates bei Wiederholung derselben Analysen mit neuen Mengen Substanz konstatieren könne. Aber diese Vorschrift ist nicht zu empfehlen, da trotz aller Eile beim Pulvern durch Anziehung von Wasser und Kohlendioxyd erheblich größere Fehler als 1% verursacht werden können.

Die chemische Prüfung der kaustischen Soda beschränkt sich in der Regel auf die Ermittelung der Gesamtalkalinität und des Ätznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons einschließlich Natriumsilicat und Natriumaluminat). Außerdem kann man Chlornatrium, Natriumsulfat und Wasser bestimmen. Die sonstigen in geringer Menge sich findenden Verunreinigungen werden nur ausnahmsweise und dann nach den bei Rohsoda und Soda angegebenen Methoden bestimmt.

Man löst 50 g der, wie oben beschrieben, durch Abschaben von der äußeren veränderten Kruste befreiten Stückchen des Musters zu einem Liter auf und pipettiert davon einzelne Proben heraus.

1. Der Gesamttiter wird in 50 ccm der Lösung = 2,5 g der Substanz durch $n/_1$-Säure und Methylorange bestimmt. Das Resultat wird, wie S. 948 angeführt, verschieden ausgerechnet, nämlich in Deutschland auf Prozent Natriumcarbonat, in England nominell auf Prozent Na_2O, in Frankreich auf Grade Descroizilles.

2. Das wirklich als NaOH vorhandene Natron kann man auf verschiedenen Wegen bestimmen, wobei man neben dem NaOH nur auf

Carbonat Rücksicht zu nehmen braucht, da die praktisch vorkommenden Mengen von Silicat und Aluminat verschwindend klein sind (außer im Bodensatz S. 940).

Die genaueste Methode ist die Bestimmung der Kohlensäure und Austreibung mittels einer stärkeren Säure, entweder gewichtsanalytisch nach Fresenius-Classen oder weit schneller und auch zuverlässiger nach Lunge und Rittener (S. 213).

Fast ebenso genau ist die Titration nach Zusatz von überschüssigem Bariumchlorid und Phenolphthalein durch Salzsäure, nach S. 110 und 915, wobei das Ätznatron direkt gefunden wird.

Nicht ganz so zuverlässig, aber für die tägliche Betriebskontrolle wegen der schnellen Ausführung und der Kontrolle von Nr. 1 zu empfehlen ist das S. 111 erwähnte Verfahren. Man titriert 50 ccm obiger Lösung, am besten auf nahe an 0° abgekühlt, zuerst mit Salzsäure und Phenolphthalein, bis die rote Färbung eben verschwunden ist, was eintritt, wenn das NaOH abgesättigt und das vorhandene Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ übergegangen ist; hierzu brauche man n ccm. Dann setzt man Methylorange zu und titriert weiter bis zum Auftreten der Rotfärbung, wobei man im ganzen m ccm Säure verbraucht; $2\,(m - n)$ entspricht dann dem vorhandenen Na_2CO_3 und $2\,n - m$ dem vorhandenen NaOH.

3. Die Bestimmung von Chlorid, Sulfat und anderen Bestandteilen erfolgt wie bei Soda S. 953.

4. Wasser (nach Böckmann). Ätznatron, so wie es dem analysierenden technischen oder Handelschemiker zur Untersuchung vorgelegt wird, kann bis zu 30% Wasser enthalten. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn Proben von reklamierenden Klienten in schlecht verschlossenen Büchsen usw. eingeschickt werden. Man kann nun nicht genau den Wassergehalt durch direktes Erhitzen im Porzellantiegel bestimmen, weil man dabei einen unvermeidlichen Verlust durch den feinen Sprühregen der bei dem Glühen mit den Wasserdämpfen mechanisch mit fortgerissenen festen Substanz hat. Umgekehrt wird man beim Erhitzen von kaustischer Soda im Trockenschranke auf etwa 140° eine Gewichtszunahme infolge Bildung von Carbonat sehr leicht, ja fast regelmäßig, wenn es sich um geringen Wassergehalt handelt, konstatieren. Man verfährt deshalb wie bei der Feuchtigkeitsbestimmung des Kochsalzes (S. 891). Etwa 5 g kaustische Soda werden auf dem genannten Sandbade in einem Erlenmeyer-Kolben von dort angegebenen Dimensionen 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Trichter muß hierbei — im Gegensatze zu dem bei den Wasserbestimmungen des Salzes beobachteten Verfahren — stets aufgesetzt bleiben, um Kohlendioxyd-Absorption zu verhindern. Man läßt den Kolben schließlich samt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück.

Kaustisches Sodasalz (Sels caustiques, Kasseler Soda) wird genau wie kaustische Soda untersucht.

D. Bicarbonat.

Das Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$, enthält 36,90% Na_2O, 52,38% CO_2 und 10,72% H_2O. Es reagiert im ganz reinen Zustande, d. h. mit Kohlensäure vollständig gesättigt, gegenüber Lackmus alkalisch, gegenüber Phenolphthalein neutral (vgl. hierzu Tillmans und Heublein, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 874; 1911, s. a. S. 112).

Beim Lagern des Pulvers an der Luft verliert es schon bei gewöhnlicher, viel schneller bei etwas höherer Temperatur an Kohlensäure. Ebenso geben seine wässerigen Lösungen sehr schnell auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas CO_2 ab und enthalten dann merkliche Mengen von normalem Carbonat.

Das käufliche Bicarbonat ist sehr selten ganz frei von normalem Carbonat, soll aber nur eine sehr geringe Menge davon enthalten. Es soll sich völlig klar in Wasser lösen und nur eine spurenweise Reaktion auf Chlorid und Sulfat zeigen. Früher kam in dem (nach Deacon und Hurter direkt aus Leblancsodalaugen fabrizierten) Bicarbonat öfters Thiosulfat vor. In dem beim Ammoniaksodaverfahren gewonnenen Bicarbonat kommt ein wenig Ammoniak (Carbonat oder Chlorid) vor; ein so hoher wie der von Lehmann (Chem. Ind. 10, 58; 1887) gefundene Gehalt, nämlich 2,6% Ammoncarbonat, wird heut nicht mehr auftreten; schon ein viel kleinerer Gehalt an Ammoniak würde sich durch den Geruch verraten.

Selbstverständlich darf Bicarbonat, das ja zumeist für medizinische Zwecke oder als Backpulver usw. gebraucht wird, keine durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon nachweisbaren Mengen von Metallverbindungen enthalten.

Die qualitative Prüfung des Bicarbonats erstreckt sich zunächst auf die Reaktionen auf Chlorid und Sulfat, die nur ganz unbedeutend sein sollen, ebenso Ammoniak usw. Thiosulfat weist Mylius (Fischers Jahresber. 1886, 282) durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink nach, wobei dann H_2S entsteht und durch Bleipapier nachgewiesen wird. Wenig genau sind die Reaktionen von Salzer (Chem. Ind. 10, 27; 1887): Zusatz eines Tropfens Jodlösung zu der kalt gesättigten Lösung, welche bei Anwesenheit von $Na_2S_2O_3$ das Jod entfärbt, und von Lüttge (Chem. Ztg. 13, Rep. 305; 1889): Zusatz von Bariumnitratlösung zu der mit Salzsäure übersättigten Lösung. Nach Musset (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 311; 1890) verursacht die geringste Menge von Thiosulfat beim Verreiben von 5 g Bicarbonat mit 0,1 g Calomel und zwei Tropfen Wasser eine Graufärbung durch HgS.

Rhodansalz will Utescher (Apoth.-Ztg. 1888, 610) durch Ausschütteln einer größeren Menge Bicarbonat mit Wasser in der salzsauren Lösung mit Eisenchlorid nachweisen.

Für die qualitative Nachweisung von normalem Carbonat im Bicarbonat kennt man mehrere Methoden. Diejenigen (recht zahlreichen), welche auf der Rötung von Phenolphthalein beruhen, müssen nach der

Beobachtung von Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 143; 1896) unrichtig sein; sie werden daher hier nicht berücksichtigt. Die gewöhnliche Prüfung ist die mit Quecksilberchlorid; eine Lösung von Bicarbonat in 15 Teilen Wasser darf mit einer Lösung von Sublimat in 2 Teilen Wasser erst nach einigen Minuten eine weiße Trübung geben, welche allmählich braun wird. Aber diese Probe ist keinesfalls zuverlässig, ebenso wie alle anderen qualitativen Proben auf normales Carbonat; sicher ist nur eine quantitative Prüfung.

Ganz unzuverlässig ist die Nachweisung des normalen Carbonats durch Magnesiumsulfat. Besser soll nach Leys (Chem. Zentr.-Bl. **1898**, I, 752) die Reaktion mit gesättigter Calciumsulfatlösung sein, die mit Na_2CO_3 einen Niederschlag von amorphem $CaCO_3$ gibt, der von dem krystallinischen $CaSO_4$ leicht zu unterscheiden sei.

Kubli (ebenda 1898, II, 641) will zu dieser Nachweisung salzsaures Chinin anwenden, das durch Bicarbonat, welches nicht mehr als 2% normales Carbonat enthält, nicht gefällt werde.

Die quantitative Analyse des Bicarbonats erstreckt sich auf Ermittlung des Gehaltes an nutzbarem Natron (den alkalimetrischen Titer) und an Kohlensäure. Eigentlich genügt schon die letztere Bestimmung für sich.

Die Bestimmung der Gesamtkohlensäure durch Austreibung und Gewichtsverlust in den bekannten Apparaten ist entschieden zu wenig genau. Zuverlässige Resultate bekommt man nur durch direkte Bestimmung der Kohlensäure, entweder gewichtsanalytisch durch Absorption in Natronkalk u. dgl. oder gasvolumetrisch nach Lunge und Rittener (vgl. S. 213).

Man kann ferner die S. 921 beschriebene Methode anwenden, muß aber, da dies eine vorgängige Lösung erfordert, einen Verlust von Kohlensäure bei dieser Operation vermeiden, weshalb man wie folgt verfährt.

Man wägt je 5,00 g in einem kleinen Becherglase und löst in einem großen, 900—1000 ccm fassenden Becherglase in etwa 100 ccm vorher ausgekochtem und dann wieder abgekühltem destillierten Wasser von 15—20° Temperatur unter Vermeidung von Umschütteln, wobei man mittels eines Glasstabes vorsichtig und ohne jede stärkere Bewegung der Flüssigkeit das Auflösen des auf dem Boden des Becherglases noch ungelösten Bicarbonats durch Zerdrücken beschleunigt. Diese Vorsichtsmaßregeln sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate durchaus notwendig, da sonst zu leicht das gelöste Bicarbonat Kohlensäure verliert. Das Wasser darf nicht unter 15° und nicht über 20° Temperatur haben; ist es kälter, so löst sich die bicarbonathaltige Soda zu schwierig, ist es wärmer, so tritt leicht Kohlensäureverlust des Bicarbonats ein.

Der Lösung setzt man die doppelte Menge reines Chlornatrium vom Gewichte des Bicarbonats zu, kühlt sie auf nahe an 0° ab, setzt Phenolphthalein zu und titriert mit $n/_1$-Salzsäure (wobei die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen soll), bis die Rötung eben verschwunden ist (= a ccm Säure); darauf setzt man Methylorange zu und $n/_1$-Säure bis

zum Farbenumschlag (Gesamtverbrauch = b ccm Säure). 2a zeigt das vorhandene Na_2CO_3, b — 2a das $NaHCO_3$ (vgl. S. 921).

Die Methode von Sundström, bei der zu der Lösung von Bicarbonat Ätznatron zugesetzt wird, bis alles in Na_2CO_3 verwandelt ist, was man durch Auftreten einer braunen Fällung mit Silbernitrat erfährt, ist von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 169; 1897) geprüft und brauchbar gefunden worden. Wir lassen sie hier fort, weil sie weniger bequem und keineswegs genauer als die eben beschriebene ist.

Sicherer geht man (siehe oben) durch die Bestimmung der Gesamtkohlensäure, die mindestens 50% betragen soll (Theorie 52,38%). Am besten ist die direkte Bestimmung der Bicarbonat-Kohlensäure für sich allein, wofür Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 522; 1897) ein ebenso leicht und schnell auszuführendes wie genaues Verfahren angegeben hat. Diese Methode beruht einfach darauf, die Substanz auf bestimmte Temperatur zu erhitzen und das ausgetriebene Kohlendioxyd gasvolumetrisch zu bestimmen, was allerdings nur bei

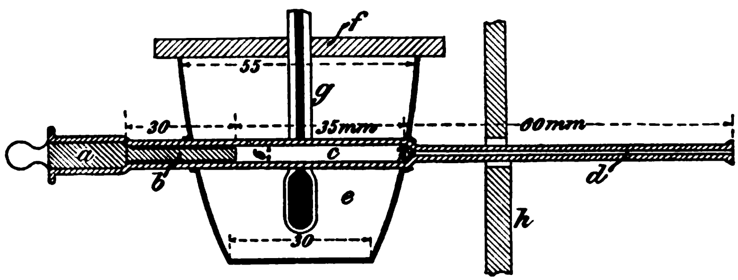


Fig. 2. Apparat zur Bestimmung der Bicarbonat-Kohlensäure.

festem Bicarbonat, nicht bei Lösungen, angeht, aber bei ersterem nach den gegebenen Nachweisen außerordentlich genaue Resultate gibt.

Hierzu dient der in Fig. 2 gezeigte Apparat, der mit einem „Kugelnitrometer" (Fig. 73, S. 193) oder besser mit einem „Gasvolumeter" (S. 199) verbunden gedacht ist, aber ebensogut mit jedem anderen guten Apparate zum Messen oder Wägen von Kohlendioxyd verbunden werden kann.

Ein Glasrohr von 65 mm Länge und 6 mm Lichtweite ist an einem Ende durch eine Erweiterung mit dicht eingeriebenem Stopfen *a*, am anderen Ende durch eine 60 mm lange Capillare *d* abgeschlossen. Der Stopfen *a* setzt sich in einen nicht eingeschliffenen, aber möglichst dicht in den Hohlraum passenden Glasstab *b* von 30 mm Länge fort; es bleibt also noch eine freie Länge von 35 mm Länge auf 6 mm Durchmesser, welche nach der Capillare zu durch ein wenig Asbest oder Glaswolle abgesperrt ist. Dieser Hohlraum faßt ungefähr 0,850 g gepulvertes Natriumbicarbonat, d. h. eine Menge, welche bei guter Ware etwas über 110 ccm Kohlendioxyd von 0° und 760 mm abgibt, also ein Volumen, welches sich gut zur Ablesung in dem bekannten „Universal-Gasvolumeter" eignet, dessen Teilung von 1—30 und von 100—140 ccm geht,

während der Raum von 30—100 ccm durch eine Kugel eingenommen ist. Sollte dieser Hohlraum bei einem beliebigen Instrumente etwas zu klein oder zu groß ausgefallen sein, so kann man sich durch Abfeilen des Stopfens *b* im ersten oder durch Einstopfen von etwas mehr Glaswolle im zweiten Falle helfen.

Der Zweck der nicht eingeschliffenen Verlängerung des Stopfens *a*, also des Stabes *b*, ist der, daß man den Hohlraum *c* gut erhitzen kann, ohne ein Springen an der (dafür bekanntlich sehr empfindlichen) Schliffstelle *a* befürchten zu müssen; sowie der, daß man den (außerhalb des Luftbades befindlichen) Schliff *a* ohne jeden Anstand mittels Vaselin oder anderen Hahnfettes luftdicht halten kann.

Zur Erhitzung dient das Luftbad *e*, hergestellt aus einem Eisentiegelchen, in den auf zwei gegenüberliegenden Seiten entsprechende Löcher gebohrt sind, bedeckt mit der Asbestplatte *f*, durch die das Thermometer *g* hindurchgeht. Auf die Capillare *d* steckt man die Asbestplatte *h*, welche bis unter die Flamme des den Tiegel *e* heizenden Brenners herabreicht und das Gasvolumeter vor einseitiger Erhitzung schützt. Natürlich wartet man trotzdem nach jeder Operation mindestens 10 Minuten, ehe man einstellt und abliest.

Die Operation ist äußerst einfach. Man wägt das Röhrchen leer, füllt das Bicarbonat ein, sorgt durch einen Kautschukwischer oder dergleichen dafür, daß keine Substanz an den Wänden des von dem Stopfen *a b* eingenommenen Raumes hängen bleibt, setzt den mit ein wenig Vaselin u. dgl. bestrichenen Stopfen dicht ein, wägt wieder, steckt das Rohr in das Luftbad in der in der Figur gezeigten Art, also so, daß die Substanz vollständig zur Erhitzung kommt, und verbindet die Capillare mit der Seitencapillare des Gasvolumeters. Man evakuiert den kleinen schädlichen Raum zwei- oder dreimal durch Senken des „Niveaurohres" bis zum Eintritt der Barometerleere im Meßrohr, Abschluß gegen die Capillare und Ausstoßen der Luft im Meßrohr unter Hebung des Niveaurohres. Drei solcher Evakuierungen lassen sich in einer Minute ausführen. Nun stellt man das Niveaurohr wieder tief und erhitzt das Luftbad mit einer mäßig großen Flamme, bis das Thermometer 260—270° erreicht hat, was durchschnittlich 7 Minuten dauert. Die Erhitzung wird noch 3 Minuten fortgesetzt, worauf man den Hahn des Meßrohres nach der Capillare zu abschließt, etwa 10 Minuten zur Ausgleichung der Temperatur wartet, das Niveaurohr und Reduktionsrohr in bekannter Weise so einstellt, daß die Reduktion auf 0° und 760 mm im trockenen Zustande geschieht, und das Gasvolum im Meßrohr abliest. Das Reduktionsrohr muß auf feuchtes Gas eingestellt sein, da ja hier immer ein solches entsteht; die Verdichtung von flüssigem Wasser ist jedoch stets so minimal, daß sie auf die Ablesung keinerlei Einfluß ausübt. Man kann nun schon aus dem abgelesenen Gasvolum die Bicarbonatkohlensäure sofort berechnen, da nach 3maliger Evakuierung des ohnehin sehr kleinen schädlichen Raumes keine meßbare Luftmenge vorhanden ist. Man wird nach erfolgter Ablesung das Gas in ein mit Lauge gefülltes Orsatrohr übertreiben, um sich von der vollständigen Absorption des Kohlendioxydgases zu überzeugen. 1 ccm trockenes CO_2-Gas von 0° und 760 mm

Druck wiegt 1,9768 mg, und dies entspricht 7,548 mg $NaHCO_3$. Mit dieser Zahl multipliziert man die gefundenen Kubikzentimeter und dividiert durch das angewendete Gewicht der Substanz, um den Prozentgehalt derselben an wirklichem Natriumbicarbonat zu erfahren. Will man daneben auch das als normales Natriumcarbonat Vorhandene erfahren, so bestimmt man in einer anderweitigen Probe entweder den alkalimetrischen Gehalt durch Titrieren mit Normalsäure und Methylorange, oder aber die Gesamtkohlensäure durch Zersetzung mit Salzsäure nach S. 213; in diesem Falle zieht man von der Gesamtkohlensäure die doppelte Menge der Bicarbonatkohlensäure ab und verrechnet den Rest auf normales Carbonat.

Man könnte auch, um eine Wägung zu ersparen, den im Röhrchen gebliebenen Rückstand herausspülen und titrieren, aber dabei kann doch eher ein kleiner Verlust eintreten als beim direkten Abwägen einer neuen Substanzmenge. Übrigens ist es meist gar nicht nötig, diese Operation vorzunehmen.

Hartmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 59, 289; 1920) benützt eine ähnliche Methode, um Alkalibicarbonat neben Carbonat zu bestimmen. Zur Kohlendioxydaustreibung erhitzt er die Probe auf 112—118^0 (in 70$^0/_0$igem Glyzerin) und leitet kohlendioxydfreie Luft darüber. Bei 180^0 entweicht bei Anwesenheit von Glyzerin auch die Carbonatkohlensäure. Über den verwendeten Apparat s. Originalarbeit.

Die Industrie des Chlors[1]).

Von

Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt.

A. Ausgangsmaterialien.

Für kleinere Verhältnisse und zum Ersatz des beim Weldon - Verfahren verloren gehenden Mangans wird zur Entwicklung des Chlors neben der Salzsäure (deren Prüfung S. 900ff. beschrieben ist) der natürliche Braunstein benutzt. Das Deacon - Verfahren hat kein anderes Ausgangsmaterial als die Salzsäure selbst, und ebenso wird bei den elektrolytischen Verfahren außer dem Chlornatrium oder dem Chlorkalium kein chemisches Reagens zur Abscheidung des Chlors gebraucht.

Für die Regeneration des Mangandioxyds beim Weldon - Verfahren braucht man Ätzkalk bzw. die daraus dargestellte Kalkmilch. Der Ätzkalk wird häufig in den Fabriken selbst aus Kalkstein dargestellt, der für diesen Zweck besondere Eigenschaften haben muß. Für die Chlorkalkfabrikation dient dann ebenfalls Ätzkalk bzw. gelöschter Kalk; beide, bzw. Kalkmilch, auch für die Fabrikation von chlorsaurem Kali. Für letzteres brauchen wir auch Chlorkalium, dessen Prüfung in dem Abschnitt „Kalisalze" beschrieben wird.

I. Braunstein.

Der Braunstein ist mehr oder weniger verunreinigtes Mangandioxyd, bestehend aus verschiedenen Erzen, über deren Beschreibung, Vorkommen usw. man Lunges Sodaindustrie III, 288 ff. vergleichen möge.

Die technische Prüfung des Braunsteins für die Chlorindustrie beschränkt sich auf Bestimmung der Feuchtigkeit, des aktiven Sauerstoffs, des Carbonatgehaltes und der zu seiner Zersetzung nötigen Salzsäure.

1. Feuchtigkeit. Nach R. Fresenius geht das hygroskopische Wasser aus dem Braunstein erst bei 120° fort (bei höherer Temperatur auch ein Teil des chemisch gebundenen). Die deshalb von ihm vorgeschriebene Art der Trocknung ist jedoch, namentlich seit dem Zurück-

[1]) Vgl. Fußnote S. 3.

treten des deutschen Braunsteins, nicht im Großhandel angenommen worden; vielmehr trocknet man bei 100° wie folgt.

Von dem feinst zerriebenen Braunstein verteilt man eine größere Menge auf einem großen Uhrglase in dünner Schicht, wägt ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz direkt auf einem lebhaft kochenden Wasserbade oder im Trockenschrank bei 100°. In etwa 4 Stunden wird das Trocknen beendet werden können. Der Sicherheit halber kann man 6 Stunden trocknen, braucht aber dann nicht mehr durch weiteres Trocknen sich der Gewichtskonstanz zu versichern.

2. Aktiver Sauerstoff, stets ausgedrückt in Gewichtsprozenten von Mangandioxyd. Dies ist all der Sauerstoff, der über den Oxydulsauerstoff MnO hinausgeht, und der daher mit Salzsäure Chlor entwickelt. 1 Teil aktiver Sauerstoff = 5,433 Teile MnO_2.

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung desselben werden jetzt nur wenige angewendet. Ganz außer Gebrauch ist diejenige von Gay-Lussac: Entwicklung des aktiven Sauerstoffs durch Kochen des Braunsteins mit konzentrierter Schwefelsäure und Messung im Gaszustande. Früher sehr allgemein, heut aber nur wenig im Gebrauch ist die von Berthier und Thompson angegebene, von Fresenius und Will verbesserte Oxalsäuremethode, beruhend auf der Reaktion: $MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$. Der Braunstein wird mit konzentrierter Schwefelsäure und Oxalsäure erwärmt, das Kohlendioxyd, ehe es entweichen kann, seiner Feuchtigkeit beraubt und aus dem Gewichtsverluste, der trockenen CO_2 entsprechend, auf das vorhandene MnO_2 geschlossen. Die ursprünglich im Braunstein vorhandene Kohlensäure muß natürlich berücksichtigt werden. Diese Methode teilt die (heut für weit größer, als früher angenommen, erkannte) Ungenauigkeit aller derer, welche auf Gewichtsunterschieden ziemlich schwerer Glasapparate beruhen, hat aber auch noch andere Fehlerquellen, vor allem die schwierige Aufschließbarkeit mancher Braunsteine. Eine Abänderung derselben, bestehend in direkter Wägung der CO_2 nach Absorption in Natronkalk, hilft dem nur teilweise ab.

Bessere Resultate gibt die titrimetrische Benutzung derselben Reaktion, nämlich Zurücktitrierung der nicht verbrauchten Oxalsäure mit Permanganat.

Mit Vorteil verwendet man an Stelle der sich ändernden Oxalsäurelösung (s. S. 150) eine gewogene Menge reines Natriumoxalat von Sörensen (S. 148), löst dieses in 100 ccm Wasser, fügt den feingepulverten Braunstein hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt, bis die schwarzen Teile des Braunsteins verschwunden sind, und titriert nach S. 148 mit $n/_2$-Permanganatlösung zurück.

Werden a g Natriumoxalat, b g Braunstein abgewogen und c ccm $n/_2$-Permanganatlösung verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Braunsteins aus $\frac{29{,}851\ a - c}{0{,}04597\ b}$. Bei einer Einwage von 1,6750 g Natriumoxalat und 1,0866 g Braunstein ergibt sich der Prozentgehalt aus der Formel: $\%\ MnO_2 = 100 - 2\,c$.

Wenig angewendet wird die Bunsensche Methode: Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Auffangen des entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung. Prinzipiell sollte diese Methode die beste sein, schon darum, weil sie am meisten der technischen Verwendung des Braunsteins entspricht; aber sie gibt nur bei peinlicher Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln und Anstellung von Parallelversuchen richtige Resultate. Besonders unangenehm ist das leichte Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit in das Destillationskölbchen wegen des starken HCl-Gasgehaltes in dessen Gasraum.

Diese Methode von Bunsen ist von Farsoe (Zeitschr. f. analyt. Chem. 46, 308; 1907) wesentlich verbessert worden. Er verwendet 1—2 g Kaliumbromid, 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 80 ccm Wasser und überführt das gebildete Brom durch einen CO_2-Strom in vorgelegte Jodkaliumlösung, die dann mit Thiosulfat titriert wird. Hierbei liegt die Gefahr vor, daß Jod vom CO_2 mit fortgeführt wird. Die Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co., Leverkusen[1]) arbeiten wesentlich sicherer und sparen das teure KJ durch Vorlegen von überschüssiger bicarbonatalkalischen $n/_{10}$-As_2O_3-Lösung, die von der CO_2 nicht verändert wird. Die Vorlage wird dann nach beendeter Reaktion mit $n/_{10}$-Jodlösung zurücktitriert. Zweckmäßig wird ein Ledeburscher Destillationskolben, an dessen bis nahe auf den Boden reichendes Flüssigkeiteinfüllrohr unterhalb seines Hahntrichters ein Gaszuleitungsrohr angeschmolzen ist, verwendet. Mit dem Kolben ist durch Schliff ein Lungesches 10-Kugelrohr verbunden. Besondere Kühlung ist nicht notwendig, da das Reaktionsgemisch nach Farsoe nur bis nahe an die Siedetemperatur erhitzt zu werden braucht. Das Verfahren arbeitet sehr rasch, genau und bequem und ist anwendbar in allen Fällen, wo eine unmittelbare Titration oxydierender Substanzen aus irgendwelchen Gründen nicht gut möglich ist, z. B. natürlicher Braunstein, unlösliche Chromatfarben usw. Statt der H_2SO_4 kann natürlich ebensogut verdünnte HCl angewendet werden.

Am gebräuchlichsten ist die Eisenvitriol-Methode von Levol und Poggiale, welche in der ihr von Lunge gegebenen Form für den Großhandel als maßgebend angenommen worden ist, da sie, bei großer Bequemlichkeit, durchaus genaue und auch in verschiedenen Händen übereinstimmende Resultate gibt. Sie wird, wie folgt, ausgeführt:

Man wägt 1,0866 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in einen mit Bunsenschem Kautschukventil oder besser mit dem Contatschen Aufsatz versehenen Auflösungskolben (Fig. 55, S. 152), setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen von je 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure in 1 l Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Permanganatlösung (vgl. S. 147) an demselben Tage genau ermittelt worden ist, verschließt den Kolben mit seinem Ventilstopfen oder bicarbonatgefülltem

[1]) Privatmitteilung.

Aufsatze und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkaltens muß das Bunsen-Ventil gut schließen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Da hierbei zuweilen durch den äußeren Luftdruck der Kolben springt, so ist der Contatsche Aufsatz weitaus vorzuziehen, bei dem während des Erkaltens Natriumbicarbonatlösung in den Kolben eintritt, und das frei werdende Kohlendioxyd ohne Druckänderung den Luftsauerstoff abhält. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 100—200 ccm Wasser und titriert mit Permanganat, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $^1/_2$ Minute bestehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge Permanganat wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jedes Kubikzentimeter 0,02173 g oder bei obiger Einwage 2% MnO_2.

Eine andere, zur Kontrolle der vorigen sehr brauchbare und durch ihre ungemein schnelle Ausführbarkeit ausgezeichnete Methode ist die von Lunge ausgearbeitete gasvolumetrische Bestimmung des Mangandioxyds durch Wasserstoffsuperoxyd[1]). Die hierbei benutzte Reaktion ist: $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$. Es wird also, bei Anwendung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd, genau die doppelte Menge von Sauerstoff entwickelt, als dem „aktiven" Sauerstoff des Braunsteins entspricht. Jedes Kubikzentimeter des entwickelten Sauerstoffs, auf 0° und 760 mm reduziert, entspricht 0,003882 g MnO_2. Will man die Rechnung ersparen, so wägt man, bei kleinen „Nitrometern", 0,1941 g Braunstein ab, wo dann jedes Kubikzentimeter des Gases = 2% MnO_2; bei größeren Instrumenten wägt man 0,3883 g ab, wo dann jedes Kubikzentimeter Gas = 1% MnO_2 ist.

Die Operation wird im „Nitrometer mit Anhängefläschchen", wie S. 198 beschrieben, ausgeführt, wobei man das Gasvolumen dann, wie ebenda bemerkt, auf 0°, 760 mm und Trockenheitszustand reduzieren muß. Bequemer ist die Anwendung des „Gasvolumeters", S. 199, bei dem diese Reduktion auf mechanischem Wege ausgeführt, also alle und jede Rechnung erspart wird.

Zu erwähnen sind für diesen speziellen Fall folgende Einzelheiten. Der Braunstein muß äußerst fein gepulvert sein, damit er sich vollständig zersetzt. Die abgewogene Menge wird in den äußeren Raum des Anhängefläschchens geschüttet, ohne daß etwas in das am Boden angeschmolzene innere Gefäß gelangen darf; dazu kommen einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure, um die Carbonate zu zersetzen. Dann gießt man in das innere Gefäß eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd, setzt den am Nitrometerhahn hängenden Kautschukstopfen dicht auf und gleicht den dadurch im Fläschchen entstandenen Druck durch Lüften des Hahnes wieder aus, so daß das Quecksilber wieder auf den Nullpunkt kommt. Beim Auf-

[1]) Lunge, Ber. 18, 1872; 1885; Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 8; 1890. A. Baumann hat diese Methode nochmals beschrieben (ebenda S. 75).

setzen des Stopfens und beim späteren Schütteln hält man das Fläschchen immer nur am Halse, um Erwärmung durch die Hand zu verhüten; noch sicherer ist es, wenn man das Fläschchen vor und nach der Operation in einem mit Wasser von der Zimmertemperatur gefüllten Gefäße mindestens 10 Minuten stehen läßt. Nach der Einstellung des Quecksilbers auf den Nullpunkt, neigt man das Fläschchen, so daß das Wasserstoffsuperoxyd aus dem inneren Rohre auf den Braunstein fließt, und schüttelt, aber nur zwei Minuten lang, weil sonst aus dem Wasserstoffsuperoxyd durch die Elektrolyte katalytisch Sauerstoff entwickelt wird. Längeres Warten oder Schütteln nützt doch nichts; wenn infolge zu unvollkommenen Pulverns der Braunstein nicht gleich vollständig zersetzt wird, was sich durch schwarze Stellen in dem sonst hellfarbigen Silicatrückstande zeigt, so hilft dem auch langes Schütteln nicht ab, während dadurch die katalytische Sauerstoffentwicklung befördert wird. Man muß also nur ganz kurze Zeit schütteln und sofort nach Ausgleich der Temperatur die Quecksilberniveaus einstellen und ablesen.

Das Gas kann in diesem Falle als ein mit Feuchtigkeit gesättigtes betrachtet werden, muß also mit einem „feuchten Reduktionsrohre" (S. 201) reduziert werden oder, falls das Instrument ein trockenes Reduktionsrohr besitzt, in der dort beschriebenen Weise behandelt werden, um die Reduktion in richtiger Weise zu bewerkstelligen.

Auf dieselbe Reaktion hat A. Baumann (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 72; 1890) auch eine Titriermethode gegründet; man läßt den Braunstein auf überschüssiges, auf Permanganat gestelltes H_2O_2 wirken und titriert diesen Überschuß mit Permanganat zurück. Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt, daß die Mischung etwa ihr gleiches Volumen Permanganat zersetzen kann. Für die Analyse wägt man 0,4—1,0 g des feinst gepulverten Braunsteins ab, bringt die Probe in ein hohes Becherglas (oder in einen Kolben) und läßt sogleich genau 50 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung zufließen. Man läßt unter mehrmaligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang stehen und titriert hierauf das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsuperoxyd mit Permanganat zurück. Hat man 5—10 Proben zugleich zu untersuchen, so ist die erste Probe schon zum Titrieren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, und sämtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen des Superoxydes stattgefunden haben, titriert werden. Bei Braunsteinen, welche durch die Zersetzung eine starke trübe, braune Flüssigkeit bilden, ist das genaue Titrieren etwas erschwert. Um dennoch ganz genaue Resultate zu erhalten, bringt man die abgewogene Probe gleich in ein 100 ccm fassendes Kölbchen und läßt in demselben nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes die Zersetzung vor sich gehen. Nach $^1/_2$stündigem Stehen füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein doppeltes Filter, titriert 50 ccm des Filtrates und verfährt nach der Verdoppelung der verbrauchten Kubikzentimeter mit der Berechnung wie oben.

Mac Lachlan (Proc. Chem. Soc. 19, 216; 1903; Chem. Zentralbl. 1904, I, 117) behauptet, daß die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs

in einer Wasserstoffsuperoxydlösung mittels einer angesäuerten Kaliumpermanganatlösung gänzlich unzuverlässig sei. Dies kann sich nur auf Titration beziehen, was demnach auch die Baumannsche Titriermethode bis auf weitere Prüfung als unrichtig hinstellen würde. Für die Richtigkeit der früher von Lunge wie oben beschriebenen gasvolumetrischen Analyse sprechen die bei zahlreichen Analysen erhaltenen guten Resultate.

3. Carbonate. Die Bestimmung desselben ist wichtig, weil durch das Kohlendioxyd das Chlor in einer für die Chlorkalkdarstellung sehr schädlichen Weise verunreinigt wird. Spuren davon erkennt man, wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämtliche ihm anhaftende Luftbläschen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; das Kohlendioxyd zeigt sich in Form kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechselung mit Luftblasen nicht zulassen. Die quantitative Bestimmung erfolgt entweder gewichtsanalytisch durch Austreiben mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure und Auffangen in Natronkalk oder besser und schneller gasvolumetrisch nach S. 212. Mehr als 1% CO_2 soll in gutem Braunstein nicht vorkommen.

4. Bestimmung der zur Zersetzung nötigen Salzsäure. Man löst unter Anwendung von Wärme in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabriksalzsäure, deren Gehalt durch Titrieren ermittelt wurde. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlauge versetzt, bis rotbraune Flocken von Eisenoxydhydrat entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

Nach Débourdeaux (C. r. **138**, 88; 1904; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 542) soll man den Chlorwert und den Salzsäureverbrauch des Braunsteins in einer Operation bestimmen, indem man mit einem Gemisch von Oxalsäure und Schwefelsäure zersetzt und die erstere mit Permanganat, den Aciditätsverlust mit Ammoniak und Fluorescein zurücktitriert. Zeitersparnis wird dabei kaum eintreten.

II. Kalkstein.

Über die für Chlorkalkbereitung besttaugliche Beschaffenheit des Kalksteins vgl. Lunges Sodaind. III, 386. Für den Weldonprozeß gilt ziemlich dasselbe. In beiden Fällen kommt viel auf die Abwesenheit von Magnesia an. Die technische Prüfung geschieht wie folgt:

1. Unlösliches. 1 g wird mit Salzsäure behandelt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Bei Vorhandensein erheblicher Mengen von organischer Substanz wägt man das bei 100° getrocknete Filter und glüht erst dann; die Differenz = der organischen Substanz.

2. Kalk. Man löst 1 g in 25 ccm Normalsalzsäure und titriert mit Normalnatronlauge zurück. Die von dieser verbrauchten Kubikzentimeter werden von 25 abgezogen. Der Rest, multipliziert mit 2,8035, gibt den Prozentgehalt von CaO oder, multipliziert mit 5,004, den Prozentgehalt von $CaCO_3$, wobei aber MgO mit als CaO gerechnet ist, was bei den für Soda- und Chlorkalkfabrikation in Verwendung kommenden Kalksteinen zulässig ist, da sie sehr wenig MgO enthalten sollen.

Aus demselben Grunde kann man auch den Kalkgehalt durch Bestimmung der Kohlensäure hinreichend genau ermitteln.

Hierzu bedient man sich häufig der Apparate, in denen die Substanz gleich mit der zur Austreibung des Kohlendioxyds dienenden Säure zusammen gewogen wird, jedoch so, daß die Säure erst nach dem Wägen zufließen kann, und daß das entweichende CO_2-Gas getrocknet wird, worauf man durch Rückwägen sein Gewicht erfährt. Von diesen Apparaten gibt es außerordentlich viele Formen; bei Treadwell (Quant. Analyse, **1921**, S. 323), ist derjenige von Bunsen ausführlich beschrieben. Am schnellsten und zugleich am genauesten verfährt man gasvolumetrisch nach S. 213. Wenn man 0,4496 g des Musters abwägt, so entspricht jedes Kubikzentimeter auf 0° und 760 mm reduzierten Kohlendioxydes immer 1% $CaCO_3$.

Bei Kalksteinen, welche erhebliche Mengen von Sesquioxyden enthalten, müßte man diese erst durch Ammoniak (vollständig kohlensäurefrei zu machen!) ausfällen und dann den Kalk als Oxalat fällen, wobei bekanntlich bei genaueren Arbeiten die Niederschläge immer wieder aufgelöst und nochmals gefällt werden müssen. Man erspart sich dies nach Passon (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 776; 1898), wenn man die saure Lösung der Substanz mit Phenolphthalein versetzt, so viel Ammoniak hinzufügt, daß neben dem entstehenden Niederschlag deutliche Rotfärbung eintritt, dann durch 10%ige Citronensäurelösung die alte Farbe wieder herstellt und zugleich den Niederschlag mit auflöst, noch weitere 10 ccm Citronensäurelösung zufügt, mit Wasser verdünnt und in der siedenden Flüssigkeit den Kalk durch Ammonoxalat ausfällt, wobei Fe, Al, Mg und H_3PO_4 nicht störend einwirken.

3. Magnesia wird meist nur bei dem für Braunsteinregenerierung oder Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g des Kalksteins in Salzsäure, fällt den Kalk mit NH_3 und oxalsaurem Ammon und bestimmt die Magnesia im Filtrat durch Fällen mit phosphorsaurem Natron; ausführlicher S. 897.

4. Eisen wird meist nur in dem für Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g in Salzsäure auf, reduziert die Lösung mit Zink, verdünnt, setzt etwas eisenfreie Manganlösung zu und titriert mit Permanganat, wie S. 856 genauer beschrieben.

III. Kalk.

a) Gebrannter Kalk.

1. Bestimmung des freien Ca O. Man wägt 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters des Ätzkalks ab, löscht sorgfältig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt zur Marke auf, pipettiert unter Umschütteln 100 ccm heraus, läßt diese in einen Halbliterkolben fließen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalte 25 ccm (= 1 g Ätzkalk) zur Untersuchung. Man setzt hierzu ein wenig einer alkoholischen Lösung von Phenolphthalein und titriert mit Normalsalzsäure, bis die Rosafarbe verschwunden ist, was eintritt, wenn aller freie Kalk gesättigt, aber $CaCO_3$ noch nicht angegriffen ist. Jedes Kubikzentimeter der Normalsalzsäure = 0,02804 g (log = 0,44770 — 2) CaO. Man muß diese Operation langsam und unter gutem Umschütteln vornehmen, vgl. S. 110. Dann, aber nur in diesem Falle, gibt sie sehr genaue Resultate.

Zur Bestimmung des löschbaren Kalkes hat Stiepel ein Kalkcalorimeter konstruiert, beruhend auf der Tatsache, daß bei der Reaktion $CaO + H_2O$ 51 500 W. E. frei werden. Wie man sich denken kann, sind die Angaben dieses Apparates nicht sehr genau, und nach Mitteilungen aus Fachkreisen soll derselbe zuweilen ganz versagen.

Maynard (Chem. News 87, 109; 1903; Bull. soc. chim. (3) 27, 851; 1902) bestimmt freien Ätzkalk neben anderen Körpern durch Extrahieren mit reinem Glycerin bei 40° in einem Thermostaten während 5 Tagen, unter öfterem Umschütteln. Man filtriert dann die auf 60° erwärmte Flüssigkeit und bestimmt in einem aliquoten Teile den freien Kalk.

2. Bestimmung des Carbonatgehaltes. Man titriert CaO und $CaCO_3$ zusammen durch Auflösen in Normalsalzsäure und Zurücktitrieren mit Normalnatron; durch Abziehen der nach Nr. 1 bestimmten Menge von CaO erhält man die Menge des $CaCO_3$. Für ganz genaue Bestimmungen treibt man die CO_2 durch Salzsäure aus und bestimmt wie nach S. 213.

b) Gelöschter Kalk.

1. Wasser. Man wägt aus einem verschlossenen Wiegeröhrchen ca. 1 g ab und erhitzt im Platintiegel allmählich, zuletzt bis zur starken Rotglut, läßt im Exsiccator erkalten und wägt zurück; der Gewichtsverlust ist = Wasser + Kohlendioxyd.

Rasch und genau läßt sich die Menge des im gelöschten Kalk vorhandenen Wassers (über die Zusammensetzung $Ca(OH)_2$ hinaus) durch Wechselwirkung mit feingepulvertem Calciumcarbid nach der Methode der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[1]) bestimmen. Die Durchführung der Analyse erfolgt im Nitrometer mit Anhängefläschchen (S. 198). Das Kalkhydrat kommt in den äußeren Raum, das feingepulverte Karbid ins Innencylinderchen. Nach erfolgter Druckeinstellung (vgl. S. 199) wird durch Neigen und intensives Schütteln des

[1]) Privatmitteilung.

Anhängefläschchens die Acetylenbildung nach $CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO$ in Gang gebracht und das Acetylen über mit Acetylen gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und gemessen. 100 ccm C_2H_2 (red.) entsprechen 0,0816 ($\log = 0{,}91185 - 2$) g H_2O.

2. Carbonate werden wie oben (a Nr. 2) bestimmt.

3. Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk auf aräometrischem Wege nach Blattner (Dingl. Journ. **250**, 464; 1883). Bei dünner Kalkmilch liest man schnell ab, damit der Kalk sich nicht absetzt. Bei dicker Kalkmilch, für welche man keinen zu engen Zylinder anwenden darf, steckt man das Aräometer leicht hinein und dreht den Zylinder langsam auf dem Tische herum, so daß er schwache Erschütterungen erleidet, bis die Spindel nicht mehr weiter einsinkt. Die Tabelle gilt für 15°.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g
1	1007	7,5	16	1125	159
2	1014	16,5	17	1134	170
3	1022	26	18	1142	181
4	1029	36	19	1152	193
5	1037	46	20	1162	206
6	1045	56	21	1171	218
7	1052	65	22	1180	229
8	1060	75	23	1190	242
9	1067	84	24	1200	255
10	1075	94	25	1210	268
11	1083	104	26	1220	281
12	1091	115	27	1231	295
13	1100	126	28	1241	309
14	1108	137	29	1252	324
15	1116	148	30	1263	339

B. Betriebskontrolle.

I. Darstellung von Chlor mittels natürlichen Braunsteins.

Hierbei beschränkt sich die Kontrolle auf die Untersuchung der sauren Manganlaugen aus den Chlorentwicklern auf ihren Gehalt an freier Säure. Zu diesem Zwecke titriert man sie einfach mit Normalnatronlauge und nimmt als Endpunkt der Reaktion das Auftreten von beim Umschütteln sich nicht auflösenden Flocken von Eisenhydroxyd an. Gute Endlaugen können bei indirekter Heizung des Chlorentwicklers bis auf einen Rückstand von 5% freiem HCl herunterkommen; meist zeigen sie 6% und darüber, namentlich bei Heizung mit offenem Dampfe.

II. Weldon-Verfahren[1]).

Die bei diesem Verfahren entstehenden Laugen werden wie folgt geprüft:

[1]) Nach den von Lunge abgeänderten Methoden von Weldon.

Die Endlauge aus den Chlorentwicklern wird auf freie Säure wie diejenige von natürlichem Braunstein geprüft, soll aber höchstens 1% HCl enthalten. Zuweilen untersucht man sie auf ihren Mangangehalt nach demselben Verfahren wie den Weldon-Schlamm (s. u.).

Die neutralisierte bzw. geklärte Lauge wird auf ihre Neutralität gegen Lackmus und äußerliche Klarheit geprüft, ferner auf ihren Gehalt an Chlorcalcium durch Fällung mit Oxalsäure aus essigsaurer Lösung; vgl. Lunge, Sodaind. III, 310.

Während der Oxydation selbst muß man öfters den Schlamm in der unten beschriebenen Weise untersuchen, um den Gang der Arbeit zu kontrollieren; vgl. Lunge, Sodaind. III, 314.

Die vom verdickten Manganschlamm ablaufende Chlorcalciumlauge wird auf Freisein von mechanisch mitgeführtem Manganschlamm geprüft.

Der Abfallschlamm aus den Klärgefäßen bzw. den Filterpressen soll auf Mangan (gelöstes und gefälltes) geprüft werden.

Die für den Weldonprozeß bestimmte Salzsäure soll so wenig Schwefelsäure wie möglich enthalten.

Untersuchung des Weldon-Schlamms.

1. Bestimmung des MnO_2 im Weldon-Schlamm. Man bestimmt den Wert einer sauren Eisenlösung (100 g krystallisierter Eisenvitriol + 100 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure in 1 l) gegenüber einer Halbnormal-Permanganatlösung, indem man 25 ccm der ersteren mit 100—200 ccm kaltem Wasser verdünnt und das Permanganat aus einer Glashahnbürette zusetzt, bis beim Umschwenken die Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern mindestens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Diese Probe muß einmal an jedem Beobachtungstage vorgenommen werden; die dafür verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat heißen x.

Man pipettiert nun wiederum 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, entnimmt mittels einer Pipette 10 ccm des Manganschlamms, welcher unmittelbar vorher in der Flasche gut umgeschüttelt worden ist (Umrühren genügt nicht), spritzt die Pipette außen ab, läßt jetzt erst ihren Inhalt in das Becherglas zu der Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen gebliebenen Schlamm mit der Spritzflasche nach. Nachdem sich beim Umschwenken alles gelöst hat, wird mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit Permanganat austitriert; die verbrauchten Kubikzentimeter des letzteren heißen y. Man findet nun die Menge des MnO_2 in Gramm pro Liter des Schlammes durch die Formel: $2{,}173\,(x-y)$.

2. Gesamt-Mangangehalt des Schlammes, ausgedrückt als (theoretisch mögliches) MnO_2 in Gramm pro Liter des Schlammes. Man entnimmt 10 ccm des letzteren mit derselben Vorsicht wie in Nr. 1, kocht mit starker Salzsäure bis zur Verjagung des Chlors, stumpft den

Überschuß der Säure mit gepulvertem Marmor oder gefälltem Calciumcarbonat ab, setzt konzentrierte filtrierte Chlorkalklösung zu, kocht einige Minuten, bis die Farbe des Ganzen stark rot wird, und dabei noch überschüssiger Chlorkalk zu riechen ist, und zerstört die rote Farbe wieder durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol. Sämtliches Mangan ist jetzt im Zustande von MnO_2, welches man abfiltriert und auswäscht; man versäume nicht zu prüfen, ob das Filtrat sich mit Chlorkalklösung noch bräunt, also noch Mangan enthält, was natürlich nicht der Fall sein soll. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Jodkalium-Stärkepapier keine Reaktion mehr gibt. Das Filter mit dem Niederschlage wird in 25 ccm der sauren Eisenlösung (vgl. Nr. 1) geworfen; wenn sich nicht alles MnO_2 löst, setzt man weitere 25 ccm der Eisenlösung zu, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert mit Permanganat zurück. Berechnung wie in Nr. 1.

3. Bestimmung der „Basis“, d. i. der Monoxyde des Schlammes, welche HCl beanspruchen, aber kein Chlor abgeben. Die Basis kann aus Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul bestehen.

Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis 50 ccm) Normal-Oxalsäurelösung (63 g krystallisierte Oxalsäure in 1 l) auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 60—80°, setzt 10 ccm Manganschlamm aus einer Pipette mit derselben Vorsicht wie in Nr. 1 zu und schüttelt, bis der Niederschlag rein weiß, nicht mehr gelblich erscheint, was bei obiger Temperatur sehr bald eintritt. Man verdünnt nun auf 202 ccm (die 2 ccm entsprechen dem Volumen des Niederschlages und werden in einem 200-ccm-Kolben durch einen Feilstrich bezeichnet), gießt durch ein trockenes Faltenfilter und titriert 100 ccm des Filtrates mit Normalnatronlauge zurück [1]). Die verbrauchten Kubikzentimeter Normalnatronlauge heißen z. Die Oxalsäure dient 1. zur Zersetzung mit MnO_2 in MnO und CO_2, 2. zur Sättigung des neu entstehenden MnO, 3. zur Sättigung der ursprünglich vorhandenen Monoxyde usw. inkl. MnO, d. i. der „Basis“, 4. der unverbrauchte Rest ist $= 2\,z$. Der Posten 1 ist gleich dem Posten 2 und beide zusammen gleich der Größe $x-y$ von der MnO_2-Bestimmung in Nr. 1, weil die Oxalsäure normal, das Permanganat aber nur halbnormal ist. Der Posten 3 entspricht der ursprünglich angewendeten Menge Oxalsäure, also 25 (resp. 50) ccm, abzüglich $x-y$ und $2z$, also ist diese Größe $w = 25$ (resp. 50) $-(x + 2\,z) + y$. Unter „Basis“ versteht man nun das Verhältnis des Postens 3, ausgedrückt durch w, zu dem Posten 1, ausgedrückt durch $\frac{x-y}{2}$ (weil das Natron normal, das Permanganat halb normal ist); sie ist also $= \frac{2\,w}{x-y}$. Bei Anwendung von 25 ccm Oxalsäurelösung ist sie $= \frac{50 - 2\,x - 4\,z + 2\,y}{x-y} = \left(\frac{50 - 4\,z}{x-y}\right) - 2$, oder bei Anwendung von 50 ccm Oxalsäure $= \left(\frac{100 - 4\,z}{x-y}\right) - 2$.

---

[1]) Man muß hier als Indicator Lackmustinktur oder Phenolphthalein gebrauchen. Methylorange ist für Oxalsäure nicht verwendbar (vgl. S. 101).

III. Deaconverfahren und Elektrolytchlor.

Bei ersterem muß die Beschaffenheit des aus den Sulfatschalen austretenden Gemisches von Chlorwasserstoffgas und Luft und diejenige des aus dem „Zersetzer“ austretenden Gasgemisches untersucht werden.

Bei dem Gase aus den Sulfatpfannen kommt es nur auf das Verhältnis zwischen HCl und dem Gesamtvolumen des (im übrigen wesentlich aus atmosphärischer Luft bestehenden) Gases an. Man ermittelt dies, indem man mittels eines Aspirators Gas absaugt, das, ehe es in den Aspirator gelangt, durch titrierte Natronlauge, die mit Lackmus oder Methylorange gefärbt ist, streichen muß. In dem Augenblicke, wo der Farbenumschlag erfolgt ist, wird die Absaugung eingestellt und das Volumen der übrig bleibenden Luft durch dasjenige des ausgeflossenen Wassers ermittelt. Da die der Natronlauge entsprechende Menge HCl eine konstante ist, und diejenige der den HCl begleitenden Luft dem ausgeflossenen Wasservolumen entspricht, so ist das Verhältnis leicht zu berechnen. Das Prinzip sowie der anzuwendende Apparat sind ebenso wie bei der durch Lunge abgeänderten Reichschen Methode für Untersuchung der Schwefelröstgase (S. 763).

In dem Gase aus den Zersetzern bestimmt man meist nur das freie Chlor und den unveränderten Chlorwasserstoff, ausnahmsweise auch noch Wasserdampf und Kohlendioxyd.

1. Bestimmung des Verhältnisses von freiem Chlor und unverändertem HCl (Zersetzungsgrad).

a) Natronlaugemethode. Absaugen der Gase durch Natronlauge und Titrieren auf bleichendes Chlor und Gesamtchlor führt nicht zum Ziel, weil dabei Bildung von Chlorat nicht zu vermeiden ist (vgl. Cl. Winkler, Industriegase II, 318). Dies wird umgangen durch folgendes in den Deaconschen Fabriken ausgeübte Verfahren.

Man saugt 5 l des aus dem Zersetzer (Decomposer) kommenden Gases ab, wobei der Apparat so dicht wie möglich an den Zersetzer herangebracht wird, und absorbiert HCl und Cl in 250 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,075, welche auf 2 oder 3 Flaschen verteilt sind. Die Zeit der Absaugung sollte mit der zur Durchsetzung einer Beschickung in der Sulfatpfanne erforderlichen stimmen. Man vereinigt den Inhalt aller Flaschen und verdünnt auf 500 ccm.

1. Hiervon pipettiert man 100 ccm in den Ventilkolben, Fig. 55, S. 152, setzt eine nach S. 972 bereitete und mit Permanganat verglichene saure Ferrosulfatlösung hinzu und bringt zum Kochen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titriert mit $n/_2$-Permanganat, wovon man x ccm braucht; y heiße die für die 25 ccm der frischen Eisenlösung erforderliche Menge Permanganat.

2. Zu 10 ccm der obigen alkalischen Lösung setzt man ein wenig Lösung von SO_2 und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch nach SO_2 deutlich hervortreten soll. Man erhitzt zum Kochen,

läßt abkühlen, zerstört nötigenfalls noch vorhandenes SO_2 durch einige Tropfen Permanganat, neutralisiert mit reiner Soda, verdünnt mit Wasser, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titriert mit $n/_{10}$-Silberlösung auf Rot, wozu man z ccm brauche. Dann zeigt der Ausdruck $\frac{50\,x - y}{z}$ die prozentische Zersetzung der Salzsäure und $\frac{44{,}94 + \frac{x - y}{8}}{z}$ die Zahl der Volume Luft auf 1 Volumen HCl. Wenn statt 5 l Gas ein anderes Volumen (n Liter) abgesaugt worden ist, so verändert sich die Konstante 44,94 in $\frac{1{,}639\,n}{50 \times 0{,}003647}$, wobei angenommen ist, daß im übrigen genau wie oben verfahren wird, und daß ein Liter HCl bei 0° und 760 mm Druck 1,6394 g wiegt.

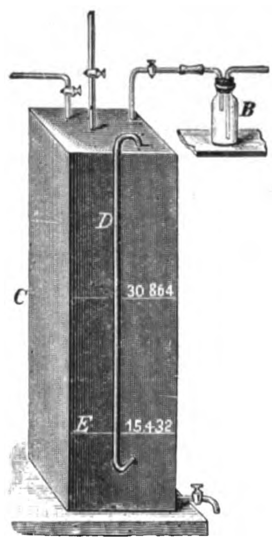


Fig. 1. Chlorbestimmung im Deacongas.

b) Arsenitmethode (s. weiter unten 3 d, Kohlendioxydbestimmung im Deacon-Gas und Elektrolytchlor S. 986).

Younger (Journ. Soc. Chem. Ind. 8, 88; 1889) absorbiert die Gase durch eine Lösung von arseniger Säure, wobei er sich eines Aspirators bedient, der die direkte Ablesung des Gewichtes Chlor in der Raumeinheit des Gases gestattet. Durch Titration derselben Flüssigkeit mit Silbernitrat erfährt man dann den Gehalt des Gases an Chlorwasserstoff. Zur Absorption dient ein Zylinder, enthaltend 100 ccm einer wässerigen Arsenigsäurelösung, von welcher 1 ccm 0,1000 g gleich 0,15422 grain (1 grain = 0,0648 g) Chlor entspricht. Der beschickte Zylinder schließt sich an das in der Fig. 1 sichtbare Fläschchen *B*, welches eine Lösung von etwa 1 g Jodkalium in Wasser enthält. Die Arsenlösung wird durch sehr wenig Indigcarmin blau gefärbt. In dem Aspirator *C* ist ein Raum von 1 Kubikfuß (0,0283 cbm) in beliebig viele (z. B. 112) Teile geteilt. An der einen Seite des Wasserstandsglases sind die Ablesungen für die grains Chlor pro 1 Kubikfuß Gas, während an der anderen Seite auf denselben Linien das entsprechende Volum der durchgesaugten Gasmengen angegeben ist. Bei Beendigung eines Versuches wird zunächst aus dem Jodkalium Jod frei und gleich darauf der Indigcarmin gebleicht, worauf man die Aspiration unterbricht und abliest. Bezeichnet z. B. *E* 1 Kubikfuß und steht das Wasser bei Beendigung des Versuches auf *E*, so enthält 1 Kubikfuß Gas 15,422 grains Chlor. Steht das Wasserniveau auf $^1/_2$ Kubikfuß, so enthält das Gas 30,844 grains Chlor pro 1 Kubikfuß usf.

Zur Bestimmung der Salzsäure titriert man nach der Aspiration 10 ccm der gebrauchten Arsenlösung mit $n/_{10}$-Silbernitrat. Enthielt das

Gas keine Salzsäure, so sind 28,2 ccm der Lösung erforderlich, und zwar für die aus dem Chlor erzeugte Salzsäure. Die über 28,2 ccm hinaus nötige Menge Silbernitrat entspricht der in dem Gase vorhandenen Salzsäure.

Das in der Jodkaliumflasche frei gewordene Jod entspricht etwa 0,2—0,3 grains Chlor. Die Vorlage mit Jodkalium ist als Indicator nicht nötig und dient im wesentlichen nur, um zu sehen, ob die Aspiration nicht zu schnell erfolgt, und Chlor unabsorbiert aus der Arsenlösung entweicht.

In seiner zweiten Mitteilung (Journ. Soc. Chem. Ind. 9, 159; 1890) gibt Younger folgende Anleitung zur Untersuchung der Deacon-Gase: Man saugt eine bestimmte Gasmenge zunächst durch gewogene Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure (Gewichtszunahme = Wasser), hierauf durch ein Rohr mit Arsenlösung zur Absorption von Chlor und Chlorwasserstoff (wie oben) und zuletzt durch einen Sauerstoffabsorptionsapparat.

Aus Winkler (a. a. O.) sei hier folgendes die Rechnungen erläuternde Beispiel angeführt.

Die jeweils zu den beiden Bestimmungen angewendeten 100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Man habe nun gebraucht 1. 50 ccm Arsenlösung = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor; 2. 100 ccm Silberlösung = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesamtchlor, so ergibt sich der Grad der Zersetzung aus der Proportion:

$$0{,}250 : 0{,}125 = 100 : x$$
$$x = 50\%.$$

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maß der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältnis zwischen Chlor und Chlorwasserstoff.

Will man nun aber ferner wissen, mit wieviel Volumprozenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deaconschen Zersetzer verläßt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Kubikzentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,003219 g; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 38,83 ccm Cl pro Liter nicht absorbierten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt, welcher ja gleichzeitig durch die vorgelegte Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandteile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbierbaren, direkt gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesamtchlors vorhanden.

$$= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125 \text{ g Cl} = 0{,}1286 \text{ g HCl}.$$

1 ccm HCl wiegt 0,00164 g, folglich entsprechen

$$0{,}1286 \text{ g} = 78{,}41 \text{ ccm HCl}$$

pro Liter nicht absorbierten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verließ, zusammen aus:

1000,00 ccm Sauerstoff und Stickstoff,
78,41 „ Chlorwasserstoff,
38,83 „ Chlor

oder in Volumprozenten ausgedrückt:

89,50 Vol.-% Sauerstoff und Stickstoff,
7,02 „ „ Chlorwasserstoff,
3,48 „ „ Chlor.

Den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumprozenten ermittelt man aus der Bestimmung des Gesamtchlors wie folgt.

Die gefundenen 0,250 g Gesamtchlor entsprechen 0,257 g oder 156,7 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus

1000,0 ccm Luft,
156,7 „ Chlorwasserstoff,

was auf einen Salzsäuregehalt von 13,55 Vol.-% führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen großen Einfluß auf das Resultat. Das Gewicht eines Kubikzentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Kubikzentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichtes des Wasserstoffes setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von $^1/_2$ ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispiels diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergibt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer:

$$\frac{0{,}125 \text{ g wirks. Cl}}{0{,}0032} = 39{,}06 \text{ ccm} = 3{,}49 \text{ Vol.-\% Cl (statt 3,48)}$$

$$\frac{0{,}125 \text{ g unwirks. Cl}}{0{,}0016} = 78{,}12 \text{ ccm} = 6{,}99 \text{ Vol.-\% Cl (statt 7,02).}$$

Beim Eintritt in den Zersetzer:

$$\frac{0{,}250 \text{ g Gesamt-Cl}}{0{,}0016} = 156{,}25 \text{ ccm} = 13{,}51 \text{ Vol.-\% HCl (statt 13,55).}$$

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Korrektionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler in der Hauptsache immer derselbe bleibt, und man auch ohnedies genügend vergleichbare Resultate erhält.

c) Quecksilbermethode (s. unten 2e, S. 988).

d) Andere Methoden.

Lunge und Marmier (Dissert. Zürich 1897, 28) absorbieren die Gase in Natronlauge, bestimmen das Hypochlorit mit Natriumarsenit und hierauf das Gesamtchlor mit Silbernitrat. Ditz (Gmelin-Friedheim 1, Abt. 2, S. 74) absorbiert in Kaliumjodidlösung und ermittelt nach Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat die Acidität.

2. Die Kohlendioxydbestimmung im Deacon-Gas und im Elektrolytchlor ist wesentlich, da die Verwendung eines kohlendioxydhaltigen Chlorgases zur Darstellung von Chlorkalk die Erzeugung eines hochgradigen Produktes unmöglich macht.

a) Bariumchloridmethode. Man leitet nach Hasenclever (s. Winkler, a. a. O. S. 368) ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Chlorbariumlösung, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, der kohlensaure Baryt abfiltriert und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, worauf man ihn entweder direkt glüht und wägt oder ihn in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in schwefelsauren Baryt überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlages berechnet man das Kohlendioxyd in Grammen (1 g $BaSO_4$ = 0,1885 (log = 0,27529 —1) g CO_2) und stellt die Vergleiche mit je 20 l in den Aspirator übergetretenen Gases an.

Nach Sieber (Chem. Ztg. 19, 1963; 1895) ist diese Methode nur für schwache, höchstens 10%ige Chlorgase anzuwenden, was allerdings bei Deacon-Gasen immer zutrifft. Bei stärkeren Gasen (z. B. Elektrolytchlor) sei sie wegen der Löslichkeit von $BaCO_3$ in $BaCl_2$ unbrauchbar. Vor dem Abfiltrieren des Bariumcarbonats solle man zur Zerstörung der Carbaminsäureverbindungen die Flüssigkeit aufkochen.

b) Ätznatronmethode. Sieber (l. c.) empfiehlt wie früher auch Treadwell, Chlor und Kohlendioxyd in Natronlauge zu absorbieren und das entstandene Hypochlorit mit arseniger Säure zu titrieren, wobei 1 ccm $n/_{10}$-arsenige Säure 1,1016 ccm Chlor von 0° und 760 mm entspricht. Es bildet sich indes bei der Absorption immer etwas Chlorat (s. Winkler S. 578 und Offerhaus, Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 1033; 1903), wodurch der Chlorgehalt zu klein gefunden wird. Steiner (Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 327; 1904) sowie Treadwell und Christie (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1933; 1905) haben nachgewiesen, daß der Fehler konstant 0,7% beträgt, so daß man für weniger genaue Analysen wohl nach dieser Absorptionsmethode arbeiten kann, indem man zu den gefundenen Prozenten Chlor 0,7% hinzufügt.

c) Kaliumjodidmethode. (Lunge und Offerhaus, Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 1033; 1903.) Zwei Gasproben von 100 ccm werden in zwei Bunte-Büretten hintereinander abgesaugt, in der einen das Chlor durch Jodkalium absorbiert und sein Gewicht aus dem ausgeschiedenen Jod durch Titrieren mit Arsen- oder Thiosulfatlösung bestimmt. Jedes Kubikzentimeter einer $n/_{10}$-Lösung zeigt 0,003546 g oder 1,1018 ccm trockenes Chlor von 0° und 760 mm, woraus man das Volum für den herrschenden Barometerstand b und Temperatur t nach der bekannten Formel $\frac{760\,(273 + t)}{(b - f)\,273}$ oder den diesem Buche beigegebenen Tabellen VIII—X (f = Wasserdampftension bei der Temperatur t) berechnet. In der zweiten Bürette, die auch wie in Fig. 2, S. 987 eingerichtet sein kann, bestimmt man dann Kohlendioxyd und Chlor zu-

sammen durch Absorption mit Natronlauge und erfährt also das Kohlendioxyd durch Differenz. Direkt und mit einer einzigen Bunte-Bürette kann man nach Adolph (Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 44; 1901) das Kohlendioxyd bestimmen, wenn man genau 45 ccm einer $n/_5$-Natronlauge hineinbringt, deren Kohlensäuregehalt man wie unten bestimmt hat. Man bringt zu diesem Zwecke die 45 ccm Lauge in den oberen Becher, läßt soviel wie möglich in die Bürette einfließen, schüttelt durch, spült mit 5—10 ccm neutralem 3%igem Wasserstoffsuperoxyd nach (zur Zerstörung des NaOCl), schüttelt wieder durch, läßt den Inhalt der Bürette in einen 200-ccm-Kolben fließen, spült mit kohlensäurefreiem Wasser nach, füllt bis zur Marke und bestimmt in je 50 ccm die CO_2. Dies kann ganz genau nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 213), aber genügend genau schon durch Titrieren bei wenig über 0°, unter Zusatz von NaCl, mit $n/_5$-Salzsäure und Phenolphthalein nach S. 111 geschehen.

Treadwell (Quant. Anal. 1921, S. 712) sowie Treadwell und Christie (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 933; 1905) schlagen vor, das Chlor zuerst mit 10%iger Jodkaliumlösung zu absorbieren, hierauf 10 ccm Kalilauge (1 : 2) von oben in die Bürette einlaufen zu lassen, wobei das entstandene Jod nach $3\,J_2 + 6\,KOH = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O$ in Jodid und Jodat verwandelt und das Kohlendioxyd vollständig absorbiert wird. Läßt man nun den Büretteninhalt in eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung einfließen, so wird nach $5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,J_2$ sämtliches Jod in Freiheit gesetzt, das nunmehr mit Thiosulfat bestimmt wird.

d) Arsenitmethode. Treadwell und Christie (s. o.) benutzen zur Bestimmung von CO_2 im elektrolytischen Chlorgas eine abgeänderte Winklersche Bürette, d. h. eine Buntebürette mit Niveaurohr, Fig. 2, deren Inhalt von Hahn zu Hahn genau bekannt ist (am besten 100 ccm). Die Bürette *B* muß vollständig trocken sein und wird durch 5—10 Minuten langes Durchleiten mit (durch ein Chlorcalciumrohr getrocknetem) Chlorgas gefüllt. Dann schließt man zuerst den unteren Dreiweghahn *a*, dann den oberen Zweiweghahn *b* und notiert Temperatur und Barometerstand.

Nun verbindet man die untere Spitze der Bürette mit dem Schlauch des Reservoirs *N*, dreht den Hahn so, daß das Reservoir mit der äußeren Luft kommuniziert, spült durch Eingießen von Wasser die untere Spitze der Bürette und des Hahnes gut aus und schließt nun den Hahn. Man bringt hierauf in die Niveauflasche 100 ccm einer Lösung von Kaliumarsenit (bereitet durch Lösen von 4,95 g arseniger Säure in verdünnter Kalilauge, Entfärben der mit Phenolphthalein versetzten Lösung durch Schwefelsäure, Verdünnen auf 1000 ccm und Einstellen unter den gleichen Bedingungen wie unten beschrieben. Die nach S. 168 mit Bicarbonat bereitete Lösung ist für den genannten Zweck unbrauchbar, da die bei der Absorption des Chlors entstehende Salzsäure so viel Kohlendioxyd entwickelt, daß es unmöglich ist, eine zur Absorption genügende Menge der Lösung in die Bürette zu bringen). Durch Zusammenpressen des Schlauches treibt man zurückgebliebene Luft hinaus, stellt *N* hoch,

öffnet den unteren Bürettenhahn und läßt etwas Arsenitlösung in die Bürette eintreten. Durch Neigen und Schütteln der Bürette bewirkt man vollständige Absorption des Chlors und teilweise Absorption des Kohlendioxyds, die durch Einsaugen von 10 ccm Kalilauge (1 : 2) und gutes Schütteln vervollständigt wird. Man stellt nach stattgefundenem Temperaturausgleich auf gleiche Niveaus ein und ermittelt das absorbierte Gas $CO_2 + Cl_2 = a$ ccm, reduziert auf 0° und 760 mm $= a_1$ ccm. Zur Bestimmung des Chlors entleert man bei geschlossenem Dreiweghahne den Inhalt des Niveaugefäßes *N* in einen großen Erlenmeyerkolben. Zum Schlusse dreht man den Dreiweghahn so, daß alle Flüssigkeit abfließen kann, entfernt den Schlauch von der Bürette, spült diesen sowie *N* mehrere Male mit destilliertem Wasser aus, läßt den Inhalt der Bürette in den Kolben fließen und wäscht durch Eingießen von Wasser in den Trichter gehörig aus. Den Inhalt des Kolbens versetzt man mit 2 Tropfen Phenolphthalein, neutralisiert mit Salzsäure, fügt 60 ccm Natriumbicarbonatlösung (35 g in 1000 ccm Wasser gelöst) und Stärke hinzu und titriert den Überschuß der arsenigen Säure mit $n/_{10}$-Jodlösung zurück. Jedes Kubikzentimeter $n/_{10}$-arseniger Säure entspricht 1,1018 ccm Chlor von 0° und 760 mm. Werden b ccm $n/_{10}$-Jodlösung zur Rücktitration der Kaliumarsenitlösung verwendet, so ergibt sich der Chlorgehalt in Kubikzentimeter (reduziert auf Normalbedingungen) aus: $(100 - b) \times 1,1018$ ccm, und der Kohlendioxydgehalt in Kubikzentimeter aus: $a_1 - (100 - b) \times 1,1018$. Behufs Angabe des Gehaltes des Gases an Chlor und Kohlendioxyd in Volumprozenten wird das Volumen (V ccm) der Bürette ebenfalls auf Normalbedingungen (V_1 ccm) reduziert und nun die Volumprozente ermittelt. Volumprozente Chlor $= \frac{(100 - b) \times 1,1018 \times 100}{V_1}$ und Volumprozente Kohlendioxyd $= \frac{[a_1 - (100 - b) \times 1,1018]\, 100}{V_1}$.

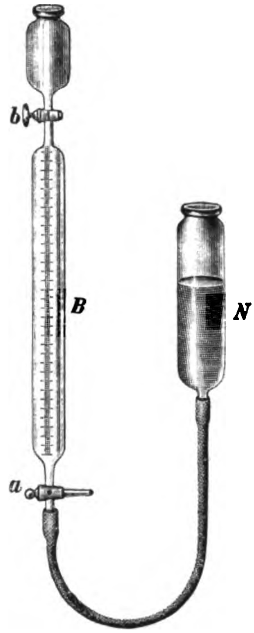


Fig. 2. Kohlendioxydbestimmung im Elektrolytchlor.

Die Methode gibt sehr gute Resultate und hat vor der ebenfalls gute Werte ergebenden Jodkaliummethode den Vorzug erheblicherer Billigkeit.

Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1853; 1906) bedienen sich einer ähnlichen Methode, verwenden aber an Stelle der neutralen Arsenitlösung die gewöhnliche, nach S. 168 bereitete bicarbonathaltige Lösung, was bei Untersuchung von hochprozentigem Chlorgas zu dem auf S. 986 erwähnten Nachteil führt.

e) Quecksilbermethode. Diese von Ferchland (Elektrochem. Zeitschr. 13, 114; 1906) herrührende Methode ist im Lungeschen Laboratorium von Philosophoff (Chem. Ztg. 31, 959; 1907) nachgeprüft und zweckmäßiger gestaltet worden.

Eine trockene Buntebürette oder besser eine Bürette, Fig. 2, S. 987, deren Gesamtinhalt (v) von Hahn zu Hahn genau bekannt ist, wird durch längeres Durchleiten des zu untersuchenden Gases mit diesem gefüllt, wobei der Anschluß an die Chlorleitung zweckmäßig am unteren Hahn erfolgt, so daß das schwerere Gas die leichtere Luft rasch verdrängt. Die unter Atmosphärendruck mit dem technischen Chlorgas gefüllte Bürette wird nun in eine Klammer senkrecht eingespannt und an den unteren Hahn ein mit Quecksilber gefülltes Niveaurohr mittels eines starkwandigen Schlauches angeschlossen. Der Schlauch ist ganz mit Quecksilber gefüllt, so daß keine Luft in die Bürette eindringen kann. Nach Anbringung von Eisendrahtligaturen wird der untere Glashahn der Bürette geöffnet. Nun steigt Quecksilber in die Bürette ein und absorbiert anfänglich das Chlor ziemlich rasch, bis es sich mit einer zusammenhängenden Haut überzieht, welche die weitere Absorption erschwert. Man schließt nun den unteren Hahn und bewirkt durch Schütteln der Bürette die vollständige Absorption des Chlors. Die Wand der Bürette bedeckt sich dabei mit einem undurchsichtigen Spiegel, und auf dem Quecksilber schwimmt ein pulveriger Körper, aus Kalomel mit eingeschlossenem Quecksilber bestehend. Ist nach kurzem Schütteln die Absorption des Chlors beendet, so öffnet man den unteren Hahn, stellt in Bürette und Niveaurohr das Quecksilber annähernd gleich und läßt zum Temperaturausgleich 10—15 Minuten stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bringt man in den oberen Becher 1 ccm gesättigte Kochsalzlösung und saugt diese durch Erzeugung von Minderdruck in die Bürette. Hierdurch sinkt der pulverige Körper, der sonst die genaue Ablesung unmöglich macht, zu Boden, und es entsteht ein genau ablesbarer Meniscus. Man stellt nun auf Atmosphärendruck ein, wie beim Nitrometer S. 191 beschrieben, und liest das Gasvolumen ab (a). Hierauf gießt man in den Becher etwas konzentrierte Kalilauge (1 : 2) ein, läßt sie in die Bürette eintreten, bewirkt durch Schütteln Absorption des Kohlendioxyds und liest nach Einstellung auf Atmosphärendruck ab (b). Dann ergibt die Formel $\frac{(b-a) \times 100}{v}$ die Prozente Kohlendioxyd im untersuchten Chlorgase. Eine Korrektur für Feuchtigkeitstension ist bei der Anwendung so konzentrierter Lösungen nicht notwendig.

Für manche Zwecke, speziell für die Untersuchung von Chlor — Chlorwasserstoffgemischen aus dem Zersetzer beim Deaconprozeß (s. S. 981), ist folgender von Berl verbesserter Vorschlag von Philosophoff (Chem. Ztg. 31, 1256; 1907) mit Vorteil anzuwenden.

Als Niveaugefäß verwendet man ein in Kubikzentimeter geteiltes Meßrohr, am besten eine Buntebürette. Man liest den Stand des Quecksilbers in der Niveau-Buntebürette vor der Absorption des Chlors ab, absorbiert mit Quecksilber das Chlor, stellt nun auf gleichen Druck ein, indem man ähnlich wie bei der Nitrometereinstellung (S. 191) einen

Tropfen Kochsalzlösung in die Hahnbohrung der Niveau-Buntebürette einführt und bis zur richtigen Einstellung die Büretten gegenseitig verschiebt (Ablesung v ccm). Man absorbiert nun durch Einlaufenlassen von Lauge das Kohlendioxyd resp. den Chlorwasserstoff, stellt neuerdings auf gleichen Druck ein und liest ab (Ablesung v_1 ccm). Beträgt der Büretteninhalt der Meßbürette V ccm, dann ergeben sich Prozente Chlor aus $\frac{v \times 100}{V}$ und Prozente Kohlendioxyd resp. Chlorwasserstoff aus $\frac{(v - v_1) \times 100}{V}$.

f) Andere Methoden. Nourisson (Chem. Ztg. 28, 107; 1904) untersucht Deacon- und Elektrolytchlor in einem Orsat-Apparate, indem zuerst das Chlor durch Zinnchlorür, darauf das Kohlendioxyd durch Natronlauge und schließlich der Sauerstoff durch metallisches Kupfer und Ammoniak absorbiert werden. (Die Absorption des Chlors kann auch mit Eisenchlorür geschehen.) Schloetter (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 301; 1904) absorbiert das Chlor durch Hydrazinsulfat, das nach $N_2H_4 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + N_2$ für je 2 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff frei macht, und darauf die CO_2 durch Natronlauge. Zweckmäßig bestimmt man Chlor und Kohlendioxyd nach dieser Methode getrennt, einmal durch Gesamtabsorption mit Lauge und dann durch Teilbestimmung des Chlors allein mit Hydrazinsulfat. Das Kohlendioxyd ergibt sich aus der Differenz.

3. Wenn Wasserdampf in den Deacon - Gasen bestimmt werden soll, so schaltet man eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Bimsstein-U-Röhre oder einen Schwefelsäure-Kugelapparat zwischen das im Leitungsrohre angebrachte Glasrohr und die für HCl und Cl bestimmten Absorptionsapparate ein und bestimmt die Gewichtszunahme. Man muß aber vor dem Wägen einige Zeitlang trockene Luft durch den Bimssteinapparat saugen, um alles Cl und HCl aus der Schwefelsäure zu vertreiben, und bringt dann am besten hinter dem Trockenapparate noch ein zweites gewogenes Schwefelsäurerohr an.

4. Sauerstoff- und Wasserstoffbestimmung im Elektrolytchlor. Wird Anodengas mit Kalilauge behandelt, so werden Chlor und Kohlendioxyd absorbiert. Im Gasrest befinden sich Sauerstoff, Stickstoff und zuweilen Wasserstoff. Die Bestimmung dieser erfolgt nach den Vorschriften der Technischen Gasanalyse (vgl. diese) in einem aus einer beträchtlichen Anodengasmenge stammenden Gasrest.

IV. Chlorkalkfabrikation.

Die Untersuchung des zum Füllen der Kammern benutzten Kalkes ist schon S. 975 beschrieben. Beim Betrieb kommt es wesentlich darauf an, den Chlorkalk hinreichend stark zu machen, was durch seine im nächsten Abschnitt zu beschreibende Analyse kontrolliert wird. Selbstverständlich ist darauf zu sehen, daß man aus der Kammer ein wirkliches Durchschnittsmuster bekommt.

Ehe man eine Chlorkalkkammer öffnet, muß man sich überzeugen, daß dies ohne Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter und ohne Belästigung für die Nachbarschaft geschehen kann (vgl. darüber Lunges Sodaind. III, 402). In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, daß der Gehalt des Gases, ehe man die Kammer öffnet, die Grenze von 5 grains pro Kubikfuß (= 11,5 g pro Kubikmeter) nicht überschreiten dürfe.

Die entsprechende Prüfung der Kammerluft auf ihren Chlorgehalt kann man z. B. in einem Orsat-Apparate vornehmen, wie er in vereinfachter Form nach Fleming-Stark (Journ. Soc. Chem. Ind. 4, 311; 1885) in Fig. 3 gezeigt ist.

a ist eine zum Messen des Gases dienende Bürette, welche mit Wasser gefüllt und durch einen Kautschukschlauch mit dem Reservoir *b* verbunden ist. Zwischen Bürette und Reservoir befindet sich ein Hahn *c* mit zwei unter rechten Winkeln zueinander stehenden Öffnungen, von denen die eine einen kleinen, die andere einen großen Durchmesser hat. Diese Einrichtung gestattet einen starken Zufluß des Wassers, während die Bürette gefüllt wird, und einen beschränkten Abfluß, während das Gas durch die Lösungen streicht. Von den 4 Röhren *d*, welche wässerige Jodkaliumlösungen enthalten, kann jede durch einen Glashahn mit der Meßbürette verbunden werden. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen der Absorptionsröhren mündet eine fast bis auf den Boden gehende Röhre, die durch Rohr *e* mit der Chlorkalkkammer in Verbindung steht und an ihrem unteren Ende verengt ist, damit die in die Flüssigkeit eintretenden Gasblasen zerteilt werden. Durch eine zweite unterhalb des Stopfens abschneidende Röhre ist jede Röhre *d* mit der Meßbürette verbunden. Zwischen den Absorptionsröhren und der Bürette ist eine kleine Waschflasche eingeschaltet, welche Jodkaliumlösung und Stärke enthält. Der zwischen Waschflasche und Bürette befindliche Zweiweghahn *g* gestattet beim Füllen der Bürette der Luft den Austritt, ohne daß dieselbe durch die Waschflasche geht.

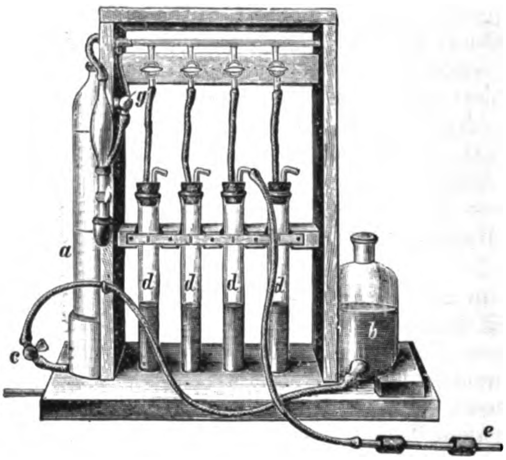


Fig. 3. Chlorluftuntersuchungsapparat.

Beim Gebrauche des Apparates zieht man eine in *a* abgemessene Menge von 250 ccm Gas durch die in einer der Röhren *d* befindliche Lösung. Die Flüssigkeit in der Waschflasche gibt Gewißheit bezüglich der Absorption alles Chlors. Der Röhreninhalt wird dann in ein Becherglas gegeben und mit einer Lösung von 0,1395 g As_2O_3 im Liter titriert.

Die Anzahl der verbrauchten ccm dieser Lösung durch 2,5 dividiert, gibt den Gehalt an Chlor in g pro cbm. Bei einem zulässigen Gehalte von 10 g Chlor je cbm sollte demnach der Arsenigsäureverbrauch 25 ccm nicht überschreiten.

Die englischen Fabrikinspektoren (Lunge, Sodaind. III, 523) bedienen sich des einfachen, in Fig. 4 gezeigten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Kautschukspritze von ca. 100 ccm Inhalt, in deren Mundstück ein kleines Loch *B* gebohrt ist; das Ende dieses Rohres geht durch den Kork *C*, ebenso ein rechtwinkliges Glasrohr *D*, das in den Zylinder *E* bis fast zum Boden eintaucht. Das untere Ende von *D* muß so weit verengert sein, daß man nur eine feine Nähnadel durchführen kann. Man füllt *E* mit der unten zu beschreibenden Lösung, führt das äußere Ende von *D* in ein in der Chlorkalkkammer 0,6 m über dem Boden angebrachtes Loch ein, drückt *A* zusammen, verschließt das Loch *B* mit dem Finger und hebt den Druck auf *A* auf. Indem sich der Kautschuk ausdehnt, wird Kammerluft durch *D* in die Flüssigkeit *E* gesaugt. Man bemerkt die Zahl der Birnenfüllungen, welche nötig ist, um die Flüssigkeit in *E* durch Ausscheidung von Jod zu färben. Beträgt die Birnenfüllung je 100 ccm, so sollten bei Anwendung von 20 ccm nachfolgend beschriebener empirischer Arsenigsäurelösung bei dem zulässigen Höchstgehalte von 10 g Chlor je cbm mindestens 5 Birnenfüllungen erforderlich sein, um eine Bläuung hervorzurufen. Die empirisch zusammengesetzte Arsenigsäurelösung wird durch Lösen von 0,3489 g chemisch reiner Arsenigsäure nach S. 168 und Auffüllen auf 1 l hergestellt. Für jede Probe werden den entnommenen 20 ccm dieser Lösung etwas Stärkelösung (S. 158) und wenig Kaliumjodidlösung zugesetzt.

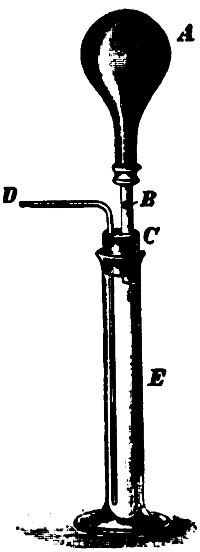


Fig. 4. Chlorluftanalysenapparat.

V. Fabrikation von chlorsaurem Kali.

Wir betrachten hier die Fabrikation nach der alten Methode, durch Behandlung von Kalkmilch mit Chlor in der Wärme. Über Kalk und Kalkmilch vgl. S. 977f. Die entstehenden Laugen müssen auf ihren Gehalt an chlorsaurem Salz untersucht werden, um den späteren Zusatz von Chlorkalium berechnen zu können; ferner auf den Gehalt an Chlorcalcium, um den Gang der Arbeit zu kontrollieren.

Zur Bestimmung des Chlorats mißt man nach Lunge mit einer genauen Pipette 2 ccm der Lauge ab, bringt in einen Ventilkolben, Fig. 55, S. 152, setzt etwas heißes Wasser und einen Tropfen Alkohol zu und kocht, ohne den Ventilstopfen aufzusetzen, bis die Austreibung

des in der Lauge aufgelösten freien Chlors durch Verschwinden des Chlorgeruchs und der roten Farbe erwiesen ist. Dann läßt man abkühlen, setzt 25 ccm der S. 972 beschriebenen sauren Ferrosulfatlösung zu (welche a ccm $n/_2$-Permanganat entspricht), kocht 10 Minuten lang und schließt den Kolben mit seinem Ventilstopfen. Nach dem Erkalten titriert man mit $n/_2$-Permanganat, wovon man bis zur Rötung b ccm braucht. Das in der Lauge enthaltene Chlorat, berechnet als $KClO_3$ ist dann = 5,107 (a—b) g, und sie wird theoretisch 3,107 (a—b) g reines Chlorkalium pro Liter zur Umwandlung des Calciumsalzes in Kaliumsalz brauchen.

Ganz ebenso bestimmt man auch das Chlorat in den Mutterlaugen.

Natürlich kann man auch das Chlorat durch die Bunsensche Methode: Destillation mit konzentrierter Salzsäure und Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung bestimmen; doch liegen die Verhältnisse so wie beim Braunstein (S. 972).

Die von Rasenack angegebene Methode (Dammers Lexikon der Verfälschungen S. 423) besteht in Ausfällung des Chloridchlors durch Silbernitrat und Reduktion des Chlorats im Filtrat durch Zink zu Chlorid, das nun titriert wird. Diese Methode ist weit umständlicher als die obige, was natürlich von allen anderen Reduktionsmethoden gilt, die auf eine Bestimmung des erzeugten Chlorids hinauslaufen. Auch auf die jodometrische Methode zur Chloratbestimmung von de Koninck und Nihoul (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 477; 1890) kann hier nur verwiesen werden. Über andere Methoden siehe „Kaliumchlorat" (S. 1010).

Das Chlorid (Calciumchlorid) in den Laugen wird folgendermaßen bestimmt: Man behandelt 1 ccm der Lauge wie oben zur Zerstörung von freiem Chlor bis zum Verschwinden der roten Farbe, setzt etwas gelbes Kaliumchromat zu und titriert mit $n/_{10}$-Silberlösung nach S. 169. Jedes Kubikzentimeter der Silberlösung zeigt eine mit 7,456 g KCl äquivalente Menge Chlor pro Liter an.

Will man das frei und als Hypochlorit vorhandene Chlor in diesen Laugen für sich bestimmen, so läßt man die rohe Lauge in überschüssige Jodkaliumlösung einfließen und ermittelt das ausgeschiedene Jod durch Titrierung mit Natriumthiosulfat. Man darf nicht etwa zuerst Natriumcarbonat zur Absorption verwenden und dann erst Jodkalium zusetzen, weil dann durch Bildung von Jodsäure und durch Oxydation des Thiosulfats erheblich zu viel Jod verbraucht wird (Friedheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 145; 1893). Man kann aber nach Pontius das bleichende Chlor nach Zusatz von Natriumbicarbonat direkt durch Jodkaliumlösung titrieren; vgl. S. 996.

Oder aber man titriert nach Penot, wie bei Chlorkalk beschrieben, durch Zusatz von arsenigsaurem Natron, unter Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier, bis dadurch keine Blaufärbung mehr verursacht wird, oder aber durch Zusatz eines Überschusses der Arsenlösung und Zurücktitrieren mit Jodlösung.

C. Endprodukte.

I. Chlorkalk.

Bei der veränderlichen Natur dieser Ware muß auf die richtige Entnahme und Aufbewahrung der Proben ganz besonderes Gewicht gelegt werden. Sowohl Berührung mit Luft als auch das Tageslicht, noch mehr das Sonnenlicht, wirken sehr schädlich ein. Man entnimmt die Proben aus den einzelnen Fässern mittels eines passenden Probenstechers (S. 16), bringt sie nacheinander in ein jedesmal wieder sofort zu verschließendes Pulverglas, bewirkt die Mischung, die Verteilung auf die einzelnen Musterflaschen und das Versiegeln möglichst rasch in der S. 18 beschriebenen Weise und bewahrt diese Flaschen bis zu der (möglichst bald auszuführenden) chemischen Untersuchung an einem kühlen, dunklen Orte auf.

Die technische Analyse des Chlorkalks umfaßt ausschließlich dessen Gehalt an bleichendem Chlor, d. h. an der Verbindung $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$, die sich beim Auflösen in Wasser in $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$ zerlegt und daher die Reaktionen der Hypochlorite gibt. Man drückt in England und Amerika allgemein, in Deutschland und anderen Ländern gewöhnlich das bleichende Chlor in Gewichtsprozenten aus. Dagegen in Frankreich und teilweise auch in anderen Ländern sind die Gay-Lussacschen Grade gebräuchlich, welche die von 1 kg Chlorkalk zu entwickelnde Zahl von Litern Chlorgas, auf 0° und 760 mm reduziert, bedeuten. Die folgende Tabelle zeigt das Verhältnis zwischen den französischen Graden (mit Zugrundelegung des experimentell gefundenen Wertes für das Litergewicht des Chlors, vgl. S. 182) und den Gewichtsprozenten (also den englischen Graden).

Franz. Grade	% Chlor	Franz. Grade	% Chlor	Franz. Grade	% Chlor	Franz. Grade	% Chlor	Franz. Grade	% Chlor
63	20,28	77	24,79	91	29,29	105	33,80	119	38,31
64	20,60	78	25,11	92	29,62	106	34,12	120	38,63
65	20,92	79	25,43	93	29,94	107	34,44	121	38,95
66	21,25	80	25,75	94	30,26	108	34,77	122	39,27
67	21,57	81	26,07	95	30,58	109	35,09	123	39,59
68	21,89	82	26,40	96	30,90	110	35,41	124	39,92
69	22,21	83	26,72	97	31,23	111	35,73	125	40,24
70	22,53	84	27,04	98	31,55	112	36,05	126	40,56
71	22,86	85	27,36	99	31,87	113	36,38	127	40,88
72	23,18	86	27,68	100	32,19	114	36,70	128	41.20
73	23,50	87	28,01	101	32,51	115	37,02	129	41,53
74	23,82	88	28,33	102	32,83	116	37,34	130	41,85
75	24,14	89	28,65	103	33,16	117	37,66	131	42,17
76	24,47	90	28,97	104	33,48	118	37,99	132	42,49

Wir geben ferner eine Tabelle, welche das spez. Gewicht von Chlorkalklösungen anzeigt (nach Lunge und Bachofen, Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 326; 1893).

Spez. Gew. bei 15°	Grade Bé	Bleich. Chlor, g je Liter	Spez. Gew. bei 15°	Grade Bé	Bleich. Chlor, g je Liter	Spez. Gew. bei 15°	Grade Bé	Bleich. Chlor, g je Liter
1,1155	15,3	71,79	1,0850	11,2	52,27	1,0400	5,4	23,75
1,1150	14,9	71,50	1,0800	10,6	49,96	1,0350	4,7	20,44
1,1105	14,5	68,40	1,0750	10,0	45,70	1,0300	4,1	17,36
1,1100	14,2	68,00	1,0700	9,4	42,31	1,0250	3,4	14,47
1,1060	13,9	65,33	1,0650	8,7	39,10	1,0200	2,7	11,41
1,1050	13,6	64,50	1,0600	8,0	35,81	1,0150	2,1	8,48
1,1000	13,0	61,50	1,0550	7,4	32,68	1,0100	1,4	5,58
1,0950	12,4	58,40	1,0500	6,7	29,60	1,0050	0,7	2,71
1,0900	11,9	55,18	1,0450	6,0	26,62	1,0025	0,25	1,40

Zur Bestimmung des bleichenden Chlors gibt es eine große Anzahl von Methoden, von denen hier nur die wichtigsten zu besprechen sind. (Näheres in Lunges Sodaind. III, 377.)

Die älteste und in Frankreich merkwürdigerweise noch heut herrschende Methode ist die Gay-Lussacsche Arsenmethode (Ann. Chim. Phys. (2) 60, 225; 1835 und 26, 162; 1824). Sie beruht auf der Behandlung des Chlorkalkes mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure, bereitet durch Auflösen von 4,494 g As_2O_3 in Salzsäure und Wasser zu einem Liter. Hiervon werden 10 ccm herauspipettiert, mit einigen Tropfen Indigolösung blau gefärbt und nun von der durch Verreiben von 10 g Chlorkalk mit Wasser auf ein Liter dargestellten Lösung so lange zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Da 0,04494 g As_2O_3 gerade 10 ccm Chlorgas von 0° und 760 mm Druck (das experimentell gefundene Litergewicht zugrunde gelegt) entsprechen, so braucht man nur mit den verbrauchten Kubikzentimetern der Chlorkalklösung in 1000 zu dividieren, um die Anzahl der Liter Chlorgas zu erfahren, welche 1 kg Chlorkalk liefern würde. Dieses Verfahren ist aber sehr ungenau. Die Methode liefert ganz verschiedene Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen nebeneinander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigofarbe kein Zeichen, daß die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigofarbe an der Einfallstelle der Chlorlösung immer teilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich.

Denigés (J. pharm. chim. (5) 23, 101; 1891) ersetzt wegen dieser allmählichen Entfärbung das Indigosulfat durch Bromkalium, wobei die Flüssigkeit mit Beendigung der Reaktion sehr deutlich gelb wird. Derselbe Indicator soll sich nach Denigés auch sehr gut für die unter dem Namen „Eau de Javel" käuflichen Hypochlorite, wenn sie durch Permanganat rosa gefärbt sind, eignen. Denn das nur in sehr geringer Menge vorhandene Permanganat wird zuerst durch die Arsenigsäurelösung zersetzt. — Zur Bestimmung verfährt man in üblicher Weise, indem man 10 ccm der chlorometrischen Flüssigkeit mit einigen Tropfen konzentrierter Bromkaliumlösung versetzt und nun die chlorhaltige Flüssigkeit bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugibt.

Ebensowenig genau und empfehlenswert ist die früher in England und Deutschland allgemein übliche Methode von Graham, in Deutschland als Graham-Ottosche bekannt. Sie beruht darauf, daß Chlorkalk in saurer Lösung Eisenoxydulsalze sofort in Ferrisalze umwandelt. Man löst die 0,5 g Chlor entsprechende Menge reinen Eisenvitriols, nämlich 3,92 g (das von F. Mohr warm befürwortete Ferroammonsulfat ist hier völlig unbrauchbar) in 50 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und läßt einen aus 5 g Chlorkalk und 100 ccm Wasser hergestellten Brei aus einer Bürette einfließen, solange eine Tüpfelprobe mit Ferricyankalium noch die Anwesenheit von Oxydul anzeigt. Diese Methode ist nicht nur ganz ungenau, sondern auch sehr unbequem.

Alle Methoden zur Chlorkalkanalyse müssen nach allgemeinem Handelsgebrauche davon ausgehen, daß man nicht die klare Lösung, sondern einen das Unlösliche in ganz gleichförmiger Verteilung enthaltenden dünnen Brei analysiert, da auch das Unlösliche noch Bleichwirkung hat. Schon aus diesem Grunde sind alle Methoden ungenau, die, wie die bisher beschriebenen, den Chlorkalkbrei aus einer Bürette auslaufen lassen, wobei nie vollkommen gleichförmige Verteilung erreicht werden kann. Bei den folgenden Methoden ist dieser Fehler nicht vorhanden. Die Muster werden in folgender Weise vorbereitet.

Bei allen Chlorkalkbestimmungen muß der Chlorkalk auf das innigste mit dem Wasser verrieben sein. Man hat sich dabei vor zu viel und vor zu wenig Wasser, das man beim Zerreiben zusetzt, gleichermaßen zu hüten. Der verriebene zarte Brei darf nicht so wenig Wasser enthalten, daß er beim Spülen in den Literkolben den Chlorkalk als schwer verteilbare Masse wieder ausscheidet. Man fügt, um dies zu vermeiden, am besten zu dem gleichmäßig verriebenen Brei im Mörser selbst noch etwas Wasser und verreibt letzteres mit ersterem noch kurze Zeit. War das Verreiben gut ausgeführt, so muß sich der Brei bei weiterem Zusatz von Wasser im Literkolben ohne Schwierigkeit sofort in der größeren Menge Wasser verteilen.

Die jodometrische Methode Bunsens (Ann. 86, 265; 1853) beruht darauf, daß der Chlorkalk aus einer Jodkaliumlösung bei Zusatz von Salzsäure eine dem wirksamen Chlor äquivalente Menge Jod ausscheidet, das im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt und dann durch $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung austitriert wird (S. 163). Wenn man 1 g Chlorkalk verwendet hat, ergeben die verbrauchten Kubikzentimeter des Thiosulfats, multipliziert mit 0,3546, die Prozente bleichendes Chlor. Irgend großer Überschuß von Salzsäure muß vermieden werden, andernfalls auch Chlorat zersetzt wird, und man muß rasch arbeiten, um Chlorverlust zu vermeiden. Am besten gibt man zu dem dünnen Chlorkalkbrei (aus 1 g Chlorkalk und ca. 100 ccm Wasser) 2—3 g Jodkalium und ca. 10 Tropfen Salzsäure (oder Essigsäure) hinzu, rührt einmal ganz langsam mit dem Glasstabe herum, um das ausgeschiedene Jod gleichmäßig durch die Flüssigkeit zu verteilen, setzt alsdann rasch und ohne jedes Rühren die Thiosulfatlösung so lange zu, bis die Farbe der Flüssigkeit schwach hellgelb geworden ist, fügt Stärkelösung hinzu, bis die Flüssigkeit tief blau ist, und titriert, Tropfen für Tropfen, langsam zu Ende.

Bei sorgfältiger Ausführung, aber nur bei solcher, gibt diese Methode gute Resultate, aber bestenfalls keine besseren als das Penotsche Verfahren. Sie wird schon darum in Fabriken wenig angewendet, weil sie durch den Verbrauch an Jodkalium teuer kommt; der Vorschlag R. Wagners (Dinglers Journ. **154**, 146; 1859), die entfärbten Lösungen immer wieder zur Auflösung von Jod anzuwenden, ist schon wegen der Verdünnung derselben, aber auch aus anderen Gründen undurchführbar.

Bei dieser Methode zeigt sich als sehr störend eine oft sehr schnell eintretende Nachbläuung, die beim Titrieren von unreinen Lösungen häufig den Endpunkt überhaupt nicht genau erkennen läßt. Solche Fälle ereignen sich namentlich bei der Untersuchung von desinfizierten Abwässern auf überschüssigen Chlorkalk, wie R. Schultz gefunden hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 833; 1903), und werden durch oxydierende Substanzen, wie Eisenoxyd und Calciumchlorat, verursacht. Man kann in diesen Fällen nach Schultz sehr gute Resultate erzielen, wenn man das mit Jodkalium versetzte Abwasser nicht mit Salzsäure, sondern mit Essigsäure (was auch für die vorhergehend beschriebene Methode von Vorteil ist) ansäuert und dann mit Thiosulfatlösung austitriert, bei sehr gefärbten Wässern bis zur Farbengleichheit. Kedesdy (Chem. Zentr.-Bl. **1915**, I, 806) schlägt für den gleichen Zweck die Anwendung von Phosphorsäure vor.

Noch weniger Anwendung in der Technik findet die Bunsensche Destillationsmethode, bei der man in einem Kolben den Chlorkalk durch Salzsäure zersetzt, das Chlor durch Kochen austreibt, in einer umgekehrten Retorte in Jodkalium auffängt und das ausgeschiedene Jod titriert. Hierbei würde etwa vorhandenes Chlorat ebenfalls sein Chlor abgeben. Fogh (zitiert von Foerster und Jorre, Journ. prakt. Chem., N. F., **59**, 58; 1899) hat dafür einen mit Glasschliffen zusammengesetzten, im übrigen nichts Neues bietenden Apparat konstruiert. Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, daß dieses Verfahren Fehlerquellen besitzt, denen nicht einmal der Vorzug der Einfachheit der Ausführung entgegensteht. Bunsen selbst wendet die Destillationsmethode nach seinem klassischen Aufsatze (Ann. **86**, 265; 1856) auf Hypochlorite gar nicht an. Vgl. darüber auch Winteler, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 33; 1903.

Pontius (Chem. Ztg. 28, 59; 1904) titriert Chlorkalk nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit Jodkaliumlösung wie folgt. Man löst 7,1 g Chlorkalk wie gewöhnlich in 1 l Wasser, nimmt je 50 ccm = 0,355 g heraus, setzt dazu ca. 3 g festes Natriumbicarbonat, das sich darin auflöst, fügt 1—2 ccm Stärkelösung hinzu und titriert sofort (ehe die frei werdende unterchlorige Säure auf die Stärke einwirken kann) unter gutem Umrühren mit $n/_{10}$-Jodkaliumlösung, bis die rotbraune, später blaue Farbe nicht mehr verschwindet, sondern eine bleibende hellblaue Färbung entsteht. Die Reaktion besteht in einer Umwandlung der unterchlorigen Säure mit $NaHCO_3$ und KJ in Kaliumjodat: $3\ CaOCl_2\ (= 6\ Cl) + 6\ NaHCO_3 + KJ = KJO_3 + 3\ CaCO_3 + 6\ NaCl + 3\ CO_2 + 3\ H_2O$). Das Verfahren eignet sich auch für Bleichflüssigkeiten, bei denen man die unterchlorige Säure durch Borsäure frei macht. Es soll namentlich

für ungefähre Einstellung bei Substanzen von ganz unbekanntem Gehalt dienen und ist dafür in der Tat nach Lunges Erfahrung noch bequemer als die Penotsche Methode, die ihm aber an Genauigkeit jedenfalls überlegen ist.

Die weitaus gebräuchlichste chlorometrische Methode, die sich dabei durch einfache und leichte Ausführbarkeit auszeichnet, ist die von Penot (Journ. prakt. Chem. 54, 59; 1851), welcher von Lunge folgende Form gegeben worden ist:

Man verwendet dazu eine alkalische $n/_{10}$-Arsenitlösung (Gay-Lussac arbeitete mit saurer Lösung), deren Bereitung schon S. 168 beschrieben ist. Infolge davon tritt die Oxydation des As_2O_3 durch 4 At. Chlor zu As_2O_5 ganz glatt ohne Entweichen von Chlor ein und das Ende der Reaktion wird durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier vollkommen scharf angezeigt. Man kann auch, wenn man will, einen Überschuß von Arsenitlösung zusetzen und dann durch $n/_{10}$-Jodlösung zurücktitrieren, doch wird dies, was ja zwei Maßflüssigkeiten erfordert und keineswegs genauer ist, meist nicht ausgeführt, sondern, wie folgt, verfahren.

Man wägt 7,092 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt dies in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem völlig gleichmäßigen, zarten Brei, verdünnt mit mehr Wasser, spült das Ganze in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und pipettiert für jede Probe nach gutem Umschütteln des Kolbens 50 ccm = 0,3546 g Chlorkalk in ein Becherglas. Hierzu läßt man unter fortwährendem Umschwenken die $n/_{10}$-Arsenlösung (Bereitung und Prüfung S. 168) laufen, bis man nicht mehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrierpapier, das mit einer etwas jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist. Je nach der Tiefe der entsprechenden blauen Farbe (bei größerem Überschusse an Chlor wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder gar nicht gebläut wird. Jedes Kubikzentimeter der Arsenlösung zeigt 1 % bleichendes Chlor an.

Man kann sich zu diesen Tüpfelversuchen auch ein geeignetes Jodkaliumstärkepapier, wie folgt, bereiten. 1 g Stärke wird mit 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung wird filtriert und zum Filtrate 0,1 g Jodkalium zugesetzt. Mit dieser Lösung wird Filtrierpapier getränkt, worauf man auf Porzellantellern u. dgl. bei einer Temperatur von 40—50° (lauwarmes Sandbad u. dgl.) trocknet. Beim Tüpfeln wird das Papier mit einer Spritzflasche naß gespritzt [1]); drei bis vier solcher genäßter Papierstreifen werden auf eine Glasplatte gelegt, von welcher man das überschüssige Wasser der Streifen abfließen läßt. Nun wird getüpfelt. Indem man hierbei gegen das Ende der Titration die Glasplatte gegen das Licht hält, läßt sich das Verschwinden des blauen Flecks scharf erkennen.

---

[1]) Die Reaktion auf feuchtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit reiner und empfindlicher als auf trockenem Papier.

Nach Clarens (Chem. Zentr.-Bl. 1914, II, 733) gibt die Methode nach Penot-Lunge zu niedrige Werte. Der Fehler verschwinde, wenn man nach der Modifikation von Mohr arbeite, indem man einen Überschuß von Arsenitlösung zusetzt und diesen durch Jodlösung zurückmißt.

Die Penotsche Methode ist so leicht, bequem und genau, daß man eigentlich gar keine andere braucht. Immerhin mag es angenehm sein, zuweilen eine ganz unabhängige Kontrollmethode anzuwenden, wozu am meisten die von Lunge[1]) angegebene gasvolumetrische Bestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyds im Nitrometer oder Gasvolumeter geeignet ist, bei der nach der Reaktion: $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$ ein dem Volumen des aktiven Chlors gerade gleiches Volumen Sauerstoff entwickelt wird. Die Operation wird in einem mit „Anhängefläschchen" versehenen Instrumente vorgenommen, ganz wie bei der entsprechenden Braunsteinanalyse (S. 198 und 973).

Man stellt zweckmäßig die Lösung des Chlorkalks so, daß 25 ccm derselben (= 1 g Chlorkalk) zur Zersetzung gelangen. Man verreibt also beispielsweise 20 g Chlorkalk mit Wasser in öfters geschilderter Weise, füllt zu 500 ccm auf und berechnet dann jedes Kubikzentimeter des entwickelten Sauerstoffes nach Reduktion auf 0° und 760 mm = 0,003168 g oder = 0,3168% Chlor. Hierbei muß man ein Kugelnitrometer mit Einteilung bis 140 ccm anwenden. Will man mit einem nur 30—50 ccm fassenden Nitrometer arbeiten, so darf man von der erwähnten Lösung nur 5 ccm nehmen, wo dann jedes Kubikzentimeter Sauerstoff schon $5 \times 0,3168 = 1,584\%$ Chlor anzeigt. Noch bequemer löst man 7,919 g Chlorkalk in 250 ccm Wasser und benutzt für jede Probe 10 ccm der trüben Lösung, wo dann jedes Kubikzentimeter Sauerstoff gleich direkt 1% bleichendes Chlor anzeigt; hier kann man mit einem 50-ccm-Instrument auskommen.

Das Wasserstoffsuperoxyd muß für diesen Zweck in das innere Gefäß eingebracht und durch einige Tropfen Natronlauge eben alkalisch gemacht werden. Dies vermeidet die Entwicklung von Kohlendioxyd. Die Chlorkalklösung kommt in den äußeren Raum. Nach dem Vermischen soll man nur 1—2 Minuten schütteln und dann sofort ablesen, um katalytische Entwicklung von Sauerstoff zu vermeiden. Beim Zusatz der Natronlauge braucht man gar nicht sehr ängstlich zu sein, sondern kann bis zu deutlich alkalischer Reaktion und zum Eintreten eines flockigen Niederschlages gehen; nur einen sehr großen Überschuß von Natronlauge muß man vermeiden. Selbstverständlich geschieht dies mit jeder einzelnen Portion des Wasserstoffsuperoxydes unmittelbar vor dem Gebrauche. Das letztere darf nicht zu konzentriert sein; d. h. 1 ccm davon soll nicht mehr als 7 ccm Gesamtsauerstoff mit überschüssiger Chlorkalklösung im Nitrometer entwickeln. Wenn das Reagens

---

[1]) Lunge, Chem. Ind. 8, 168; 1885; Ber. 19, 868; 1886; Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 8; 1890. Dieselbe Methode ist später von A. Baumann und Vanino bearbeitet worden, ohne daß sie irgend etwas wesentlich Neues beigebracht hätten; vgl. ebenda S. 80, 136, 509. Die von Vanino angewendete Ansäuerung ist verwerflich.

zu stark ist, so braucht man nur in dem Zersetzungsfläschchen selbst Wasser zuzugeben, wobei es auf einen kleinen Überschuß des letzteren gar nicht ankommt. Ebenso ist es dann gleichgültig, ob man mit einem nur geringen, oder mit einem größeren Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Vorausgesetzt, daß letzteres nicht einen zu großen Überschuß von Alkali enthält und nicht zu konzentriert ist, ergibt der Versuch ganz dasselbe Resultat, ob man z. B. 7 ccm oder 10 ccm des Reagens anwendet. Unnötig weit wird man in dieser Hinsicht schon aus Ersparnisrücksichten nicht gehen. Nötig ist es dagegen, nicht länger als durchaus erforderlich mit der Ablesung zu warten, weil das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein in Gegenwart von Neutralsalzen allmählich etwas Sauerstoff entwickelt [1]).

Die Besorgnis, daß die festen Teilchen der trüben Chlorkalklösung einen katalytischen Einfluß ausüben und dadurch die Ergebnisse zu hoch erscheinen lassen könnten, hat sich nicht bestätigt. Auch ist es nicht notwendig, daß man für den vorliegenden Zweck das Nitrometer mit Quecksilber füllt. Die Resultate bei Wasserfüllung sind identisch mit den über Quecksilber erhaltenen.

Die gasvolumetrische Chlorkalkbestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyd gibt nach Lunges sehr zahlreichen Versuchen durchschnittlich 0,15, höchstens 0,20% mehr wirksames Chlor als die Methode Penot.

Die von Vanino (Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 83; 1890) auf die gleiche Reaktion begründete Titriermethode für Chlorkalk: Zersetzung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Permanganattiter und Zurücktitrieren mit Permanganat, ist ungleich komplizierter als die Penotsche Methode und dieser gegenüber ganz zwecklos.

Zur schnellen und ungefähren Bestimmung des bleichenden Chlors in den Händen von Arbeitern, in Apotheken, Bleichereien usw. empfiehlt Müller (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1556; 1910) im folgenden beschriebenen Apparat (Fig. 5):

R und *r* sind zwei durch die in r befindliche untere Lochreihe kommunizierende Rohre, die aus Weißblech gefertigt sein können. Betragen die inneren lichten Maße 50 mm und 72,1 mm und ist die Blechstärke 1 mm, dann ist der Querschnitt des äußeren Rohres genau gleich dem des inneren Rohres. Der untere Gummistopfen enthält 3 Bohrungen zur Aufnahme der beiden engen Niveaurohre aus Glas *n* und *n'* und des Rohres zum Wasserablaß. Durch den oberen Gummistopfen sind zwei Glasrohre durchgesteckt, von welchem das eine mit einem der beiden Niveaurohre und das andere mit dem Gasentwicklungsgefäß *E* verbunden wird, das in der Flasche die zu untersuchende Sub-

[1]) Baumann (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 450; 1891) weist darauf hin, daß bei Ausführung der gasvolumetrischen Methoden mittels Wasserstoffsuperoxyds leicht zu hohe Resultate erhalten werden, wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauch nicht umgeschüttelt wird. Denn es entweicht dann bei dem heftigen Schütteln während der Analyse oft eine nicht ganz unbeträchtliche Gasmenge (aus 10 ccm H_2O_2 oft 0,5 bis 2 mg Sauerstoff), welche infolge der fortwährenden allmählichen Zersetzung des Superoxydes frei wurde, aber bei dem höheren Druck der geschlossenen Flasche in der Flüssigkeit gelöst blieb.

stanz und im Trichterrohre die gasentwickelnde Flüssigkeit enthält. Eine dritte Bohrung (in der Zeichnung nicht angedeutet) dient zur Aufnahme eines Thermometers.

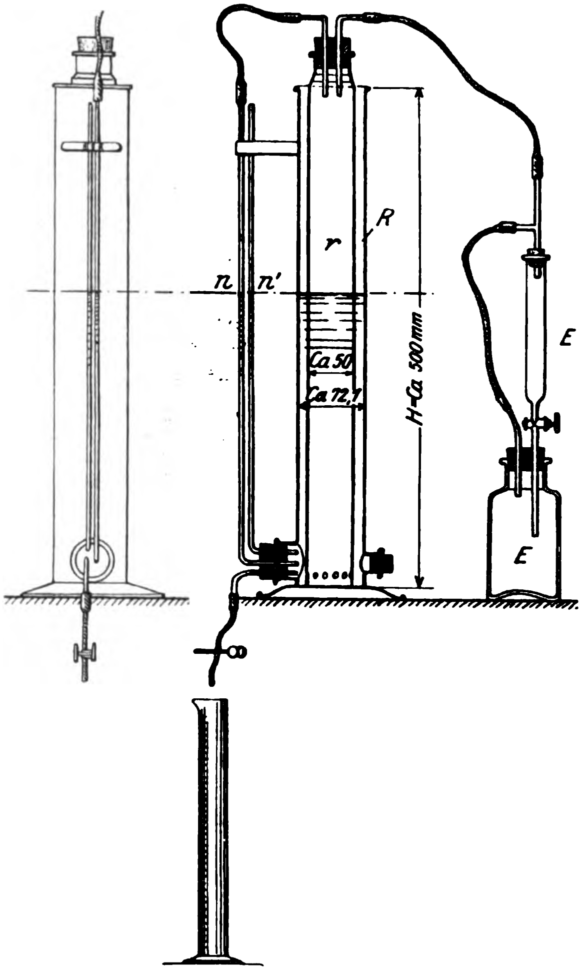


Fig. 5. Müllerscher Apparat zur Bestimmung des bleichenden Chlors.

Vor Beginn der Untersuchung steht die Sperrflüssigkeit, gewöhnlich Wasser, in den beiden aus 1 mm starkem Blech gefertigten Niveaurohren gleich hoch. Nach der Gasentwicklung wird so viel Wasser abgelassen, bis wiederum das Niveau in *n* und *n'* gleiche Höhe zeigt. Die abgelassene Wassermenge wird entweder in einem Meßzylinder aufgefangen oder auch gewogen. Es ist zu beachten, daß die gefundene

Wassermenge bei den angegebenen Dimensionen von *R* und *r* gleich ist dem doppelten Volumen des entwickelten Gases.

Werden 1,583 g Chlorkalk (38%) zersetzt, so ergibt die abgelassene Wassermenge — nach Berücksichtigung der Druck- und Temperaturkorrektion für das halbe Wasservolumen — den in Gewichtsprozenten ausgedrückten zehnfachen Betrag des Gehaltes an wirksamen Chlor an.

Empfehlenswert für die gleiche Analyse ist die von Hjalmar Ljungh (S. 760) vorgeschlagene Anordnung. Ferner liefert die Firma P. Altmann, Berlin NW, ein handliches Volumeter.

Eine ältere Ausführungsform eines für den gleichen Zweck brauchbaren Apparates empfiehlt Vanino (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 509; 1890), wiedergegeben in der 6. Auflage dieses Werkes S. 597. In nachfolgender Tabelle (S. 1002) sind die Gewichte von 1 ccm feuchtem Chlor bei verschiedenen Drucken und Temperaturen angeführt.

Hat man beispielsweise bei 10° und 720 mm reduziertem Barometerstand und bei Anwendung von 2,000 g Chlorkalk 140 ccm Wasser im Meßcylinder (nach Müller entsprechend 140 ccm entwickelten Sauerstoffes) abgemessen, so finden wir in der Tabelle die Zahl 2,905; wir haben also $2{,}905 \times 0{,}140 = 0{,}4067$ g Chlor für 2 g, also 20,34%.

Ducelliez (Chem. Zentr.-Bl. **1913**, II, 173) ermittelt nach einem Vorschlag von Hanriot das durch Zersetzen des Chlorkalkes mit Kobaltperoxyd (gebildet durch Wechselwirkung von Chlorkalk und Kobaltchlorür) entstehende Sauerstoffvolumen. Auf 2 g in Wasser aufgeschlämmten Chlorkalk werden bei Siedehitze 0,05 g $CoCl_2$ zugefügt und das nach $^1/_2$ Stunde entstandene Sauerstoffvolumen bestimmt.

Roberto und Roncali (Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1294) lösen 10 g Chlorkalk auf 1000 ccm Wasser, nehmen hiervon 100 ccm (= 1 g), zersetzen diese mit einer Lösung von 2—3 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure und messen den nach: $N_2H_4 . H_2SO_4 + 2\,Cl_2 = N_2 + H_2SO_4 + 4\,HCl$ entwickelten Stickstoff. Williams (Chem. News **107**, 109; 1913) verwendet die gleiche Reaktion, aber in bicarbonathaltiger Lösung zur Titration, wobei der Endpunkt mit Jodstärkepapier bestimmt wird.

Über seltener ausgeführte gasometrische Methoden mit Hilfe von Ammonsalzen vgl. man Schencke (Jahresber. **1856**, 733), Henry und Plisson (Dingl. Journ. **42**, 360; 1831) und R. Wagner (Wagners Jahresber. **1864**, 183).

Öfters wird im Chlorkalk auch der Carbonatgehalt bestimmt, was man dadurch tun kann, daß man ihn mit Salzsäure zersetzt und das (chlorhaltige) Kohlendioxydgas in ammoniakalische Chlorcalciumlösung leitet (1 Teil $CaCl_2 . 6\,H_2O$, 6 Teile Wasser, 10 Teile Ammoniakflüssigkeit spez. Gew. 0,96, einige Zeit ruhig stehen gelassen), ganz in der bei Austreibung des H_2S aus Sulfiden beschriebenen Weise (S. 924). Das Chlor wird durch das Ammoniak in bekannter Weise, am schnellsten durch Kochen der Flüssigkeit zerstört ($4\,NH_3 + 3\,Cl = 3\,NH_4Cl + N$), das Kohlendioxyd geht in $CaCO_3$ über, das man abfiltriert und wie gewöhnlich, am besten gasvolumetrisch, bestimmt.

Gewicht von 1 ccm Chlor in Milligramm

für einen Barometerstand von 702—760 mm und für eine Temperatur von 10—25° $\left[\text{Werte von } \frac{(b - w)\,3{,}219}{760\,(1 + 0{,}00366\,t)}\right]$. Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10—12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm in Abzug (zur Reduktion der Barometer-Ablesung auf 0°).

	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
702	2,830	2,818	2,806	2,793	2,781	2,768	2,754	2,741	2,727	2,714	2,701	2,688	2,675	2,661	2,647	2,632
704	2,839	2,827	2,815	2,802	2,790	2,777	2,763	2,750	2,736	2,723	2,710	2,697	2,684	2,670	2,656	2,641
706	2,847	2,835	2,823	2,810	2,798	2,785	2,771	2,758	2,744	2,731	2,718	2,705	2,692	2,678	2,664	2,649
708	2,855	2,843	2,831	2,818	2,806	2,793	2,779	2,766	2,752	2,739	2,726	2,712	2,699	2,685	2,671	2,656
710	2,863	2,851	2,839	2,826	2,814	2,801	2,787	2,774	2,760	2,747	2,734	2,720	2,707	2,693	2,679	2,664
712	2,872	2,860	2,848	2,835	2,823	2,810	2,796	2,783	2,769	2,756	2,741	2,729	2,716	2,702	2,686	2,672
714	2,880	2,868	2,856	2,842	2,831	2,818	2,804	2,791	2,777	2,764	2,749	2,737	2,724	2,709	2,693	2,679
716	2,889	2,875	2,862	2,849	2,837	2,823	2,810	2,797	2,784	2,770	2,757	2,743	2,730	2,716	2,702	2,687
718	2,897	2,884	2,870	2,857	2,845	2,831	2,818	2,805	2,792	2,778	2,765	2,751	2,737	2,723	2,709	2,694
720	2,905	2,892	2,878	2,865	2,853	2,840	2,827	2,813	2,800	2,786	2,773	2,759	2,745	2,731	2,717	2,703
722	2,913	2,900	2,887	2,874	2,861	2,848	2,835	2,821	2,808	2,794	2,781	2,767	2,753	2,739	2,725	2,711
724	2,921	2,908	2,895	2,882	2,869	2,856	2,843	2,829	2,816	2,802	2,789	2,775	2,761	2,747	2,733	2,718
726	2,929	2,916	2,903	2,891	2,877	2,864	2,851	2,837	2,824	2,810	2,796	2,782	2,769	2,754	2,740	2,726
728	2,937	2,924	2,911	2,898	2,886	2,872	2,859	2,845	2,832	2,818	2,804	2,790	2,777	2,762	2,748	2,734
730	2,946	2,932	2,919	2,906	2,894	2,880	2,867	2,853	2,840	2,826	2,812	2,798	2,785	2,770	2,756	2,741
732	2,954	2,940	2,927	2,914	2,901	2,888	2,875	2,861	2,848	2,834	2,821	2,806	2,792	2,778	2,764	2,749
734	2,962	2,949	2,935	2,921	2,909	2,896	2,883	2,869	2,855	2,841	2,828	2,814	2,800	2,785	2,771	2,756
736	2,970	2,957	2,943	2,930	2,917	2,904	2,891	2,877	2,863	2,849	2,836	2,822	2,808	2,793	2,779	2,764
738	2,978	2,965	2,952	2,937	2,925	2,912	2,899	2,885	2,871	2,857	2,844	2,829	2,815	2,801	2,787	2,772
740	2,986	2,973	2,960	2,946	2,933	2,920	2,907	2,892	2,879	2,865	2,852	2,838	2,824	2,809	2,795	2,779
742	2,994	2,981	2,968	2,954	2,941	2,928	2,915	2,900	2,886	2,873	2,860	2,846	2,832	2,817	2,803	2,787
744	3,002	2,989	2,976	2,963	2,950	2,936	2,923	2,909	2,895	2,881	2,867	2,853	2,840	2,825	2,810	2,795
746	3,011	2,997	2,984	2,971	2,958	2,944	2,931	2,917	2,904	2,889	2,875	2,861	2,847	2,832	2,818	2,802
748	3,019	3,005	2,992	2,979	2,966	2,952	2,938	2,924	2,911	2,897	2,884	2,869	2,855	2,840	2,826	2,810
750	3,027	3,014	3,000	2,987	2,974	2,961	2,948	2,934	2,919	2,905	2,892	2,877	2,863	2,848	2,834	2,818
752	3,035	3,022	3,009	2,996	2,982	2,968	2,955	2,941	2,927	2,913	2,899	2,884	2,870	2,856	2,842	2,826
754	3,043	3,030	3,017	3,003	2,990	2,976	2,963	2,949	2,935	2,921	2,907	2,892	2,878	2,864	2,850	2,834
756	3,051	3,038	3,025	3,012	2,998	2,984	2,971	2,957	2,943	2,929	2,915	2,901	2,887	2,872	2,857	2,841
758	3,059	3,046	3,033	3,019	3,005	2,992	2,979	2,965	2,952	2,937	2,923	2,909	2,895	2,880	2,865	2,850
760	3,067	3,054	3,041	3,027	3,014	3,000	2,987	2,974	2,961	2,946	2,931	2,916	2,902	2,887	2,873	2,858

Eine weitere Bestimmungsmethode besteht darin, eine größere Menge Chlorkalk (2 g oder mehr je nach dem Carbonatgehalt) in einem Zersetzungskölbchen mit kohlensäurefreiem Ammoniak zu versetzen und nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 213) das durch Kochen mit Salzsäure gebildete Kohlendioxyd gasanalytisch zu messen. In ähnlicher Weise verläuft die Bestimmung des Carbonatgehaltes durch Zersetzen des Chlorkalks mit Merckschem Wasserstoffsuperoxyd, dessen zugesetzten Überschuß man vor dem Kochen mit Säure zweckmäßig durch Erwärmen mit etwas Platinmohr zum größten Teile zerlegt. 1 ccm Kohlendioxyd (bei 0° und 760 mm) entspricht 0,0019768 (log = 0,29597 — 3) g CO_2 resp. 0,004496 (log = 0,65284 — 3) g $CaCO_3$.

Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1853; 1906) zersetzen den Chlorkalk mit Salzsäure und analysieren das nach S. 214 in die Bunte-Bürette übergetriebene Chlor-Kohlendioxydgemisch nach der Arsenitmethode (S. 986). Diese Methode erlaubt nur kleine Einwagen zu machen, ist deshalb bei geringem Carbonatgehalt des Chlorkalks nicht genau.

Über eine weitere Bestimmungsmethode für Carbonat und freiem Alkali vgl. Philibert (Chem. Zentr.-Bl. **1919**, II, 642) und Mestrezat, ebenda IV, 1026.

II. Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen.

Die nachfolgende Tabelle enthält Angaben über den Zusammenhang von Dichte und Gehalt von Kochsalzlösungen (vgl. S. 888).

Spez. Gew.	Grade Baumé	100 l Salzlösung enthalten kg NaCl bei 15° C	25° C	Spez. Gew.	Grade Baumé	100 l Salzlösung enthalten kg NaCl bei 15° C	25° C
1,000	0,0	0,00	0,28	1,045	6,0	6,45	6,88
1,005	0,7	0,70	1,00	1,050	6,7	7,19	7,62
1,010	1,4	1,40	1,72	1,055	7,4	7,94	8,38
1,015	2,1	2,10	2,44	1,060	8,0	8,69	9,15
1,020	2,7	2,81	3,16	1,065	8,7	9,45	9,92
1,025	3,4	3,54	3,91	1,070	9,4	10,22	10,70
1,030	4,1	4,26	4,65	1,075	10,0	10,99	11,48
1,035	4,7	5,00	5,40	1,080	10,6	11,74	12,24
1,040	5,4	5,73	6,14	1,085	11,2	12,50	12,01

Die „Bleichflüssigkeiten" bestehen im wesentlichen aus Gemengen von Hypochloriten und Chloriden, in vielen Fällen mit freier unterchloriger Säure. Ca, K, Na (bei Eau de Javel) auch Mg, Zn u. a. m. können als Kationen vorhanden sein. Gleichviel, ob sie durch Doppelzersetzung von Chlorkalk mit anderen Salzen oder durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch, Soda u. dgl. oder durch Elektrolyse von Chloriden dargestellt worden sind, werden wir als ihre Bestandteile finden: Hypochlorit, Chlorid, freie unterchlorige Säure, Chlorat, mit

den Basen: Alkalien, Kalk usw., und zwar können kohlensaure neben Ätzalkalien vorhanden sein.

Auch diejenigen Elektrolyt-Laugen, welche behufs Darstellung von Ätzalkalien oder von Chloraten dargestellt worden sind, enthalten die eben genannten Bestandteile, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen als die Bleichlaugen. Die analytischen Methoden sind deshalb in allen Fällen dieselben.

James und Richey (Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 469; 1902) geben eine brauchbare Zusammenstellung der in elektrolytischen Werken vorkommenden analytischen Methoden, die nichts Neues enthält.

Bei Bleichlaugen handelt es sich in den meisten Fällen um die Bestimmung des bleichenden Chlors, welche genau wie bei Chlorkalk ausgeführt wird; vgl. S. 994.

Zur Gehaltsbestimmung von Bleichbädern wird öfters die Indigomethode von Theis angewandt. Etwa 15 g Indigocarmin-Teig werden mit 10 g Schwefelsäure zu 1 l gelöst und empirisch gegen eine Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Hierzu werden 10 ccm der Indigolösung mit der Chlorkalklösung titriert, bis die Farbe von Blau nach Gelbbraun umschlägt. In ähnlicher Weise werden 10 ccm der Indigolösung mit der zu untersuchenden Bleichflüssigkeit titriert.

Das bleichende Chlor kann von unterchlorigsauren Salzen oder aber von freier unterchloriger Säure herrühren, so daß in manchen Fällen die Bestimmung beider nebeneinander von Wichtigkeit ist.

Man wird zum Ziele kommen, wenn man die filtrierte, demnach von ungelösten Basen freie Flüssigkeit untersucht: erstens auf ihren Gehalt an Basen, zweitens an Chloridchlor (s. u.), an Kohlensäure, Schwefelsäure und eventuell anderen (hier selten vorkommenden) Säuren; andererseits an „bleichendem Chlor", d. h. dem als Hypochlorit vorhandenen. Wenn dann nach Berechnung der gefundenen Säuren, um eine Natronflüssigkeit zum Beispiel zu nehmen, das Na_2O auf Grund der gefundenen Daten als NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3 und NaOCl verrechnet ist und noch HOCl übrig bleibt, so ist letzteres als frei anzunehmen.

Eine andere, viel einfachere Methode ließe sich darauf begründen, daß bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hypochlorit 2 Mol. Alkali, bei der von KJ auf unterchlorige Säure nur 1 Mol. frei wird:

$$1.\quad NaOCl + 2\,KJ + H_2O = NaCl + 2\,KOH + J_2,$$

$$2.\quad HOCl + 2\,KJ = KCl + KOH + J_2,$$

daß man also nach Entfernung des frei gewordenen Jods durch Thiosulfat den Fall 1. von 2. durch alkalimetrisches Titrieren unterscheiden könnte. Aber man muß dann die Gegenwart von etwa vorhandenem (nach S. 1001 oder 1008 zu bestimmenden), kohlensaurem Salze beim alkalimetrischen Titrieren in Rechnung ziehen.

Eine Abscheidung der freien unterchlorigen Säure durch Destillation, mit oder ohne Zusatz anderer Säuren, gibt viel zu unsichere Resultate.

Eine einfache Methode zur Unterscheidung von unterchloriger Säure und freiem Chlor ist von Lunge (Chem. Ind. 4, 293; 1881)

auf folgendes Prinzip basiert worden. HOCl macht aus neutraler Jodkaliumlösung Ätzkali frei, was bei freiem Chlor nicht geschieht:

$$1.\quad HOCl + 2\,KJ = KCl + KOH + J_2,$$
$$2.\quad Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + J_2.$$

Im ersteren Falle wirkt das ausgeschiedene Jod auf das Ätzkali unter Bildung verschiedener Produkte, vor allem Kaliumjodat. Aber man kann dies verhindern, wenn man von vornherein so viel Salzsäure zusetzt, daß das nach Gleichung 1 entstehende KOH sofort in KCl übergeführt wird. Wenn man die zugesetzte Menge der Säure kennt, so kann man dann eine alkalimetrische Operation vornehmen. Wir haben dann nämlich:

$$1a.\quad HOCl + 2\,KJ + HCl = 2\,KCl + J_2 + H_2O,$$
$$2a.\quad Cl_2 + 2\,KJ + HCl = 2\,KCl + J_2 + HCl.$$

Das heißt: Bei unterchloriger Säure wird auf jedes Molekel derselben ein Mol. HCl neutralisiert; bei der ihr chlorometrisch äquivalenten Menge von Chlor dagegen bleibt die zugesetzte Menge HCl unverändert. Im Falle 1a wird man also, wenn man zuerst mit $n/_{10}$-Thiosulfat, darauf mit Methylorange und $n/_{10}$-Natronlauge titriert, von dem Thiosulfat doppelt so viel brauchen, als dem Unterschiede zwischen dem Titer der ursprünglich zugesetzten Salzsäure und dem zuletzt gefundenen alkalimetrischen Titer entspricht; im Falle 2a aber wird gar kein solcher Unterschied auftreten. In den dazwischenliegenden Fällen ist dann das Verhältnis zwischen HOCl und Cl_2 leicht zu berechnen, da für jedes Kubikzentimeter der verschwundenen $n/_{10}$-Salzsäure immer 2 ccm $n/_{10}$-Thiosulfat auf Hypochlorit kommt.

Bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali ist obige Methode nur schwierig anwendbar, aber in solchen Fällen ist ja freies Chlor nicht vorhanden.

Bhaduri (Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 407; 1897) benutzt zur Bestimmung von Chlor neben freier unterchloriger Säure die verschiedene Einwirkung dieser Körper auf Quecksilber. Dieses bildet mit Chlor unlösliches Mercurochlorid, mit unterchloriger Säure unlösliches Mercurooxychlorid, mit Hypochloriten Mercurioxyd. Filtriert man den entstandenen Niederschlag samt dem überschüssigen Quecksilber ab, wäscht gut aus und behandelt mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so werden Mercurioxyd und Mercurioxychlorid gelöst, während das von der Einwirkung des freien Chlors herrührende Mercurochlorid neben metallischem Quecksilber ungelöst bleibt. Das ausgewaschene Mercurochlorid wird mit Alkali wiederholt nahezu bis zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und gewaschen und in dem mit Salpetersäure schwach angesäuerten Filtrate das Halogenion mit Silbernitrat gefällt. Das gefundene Chlor entspricht dem ursprünglich als freies Chlor vorhanden gewesenen.

Chlorsaures Salz kann man bestimmen, indem man erstens das bleichende Chlor nach einer der S. 994ff. beschriebenen Methoden, zweitens dieses zusammen mit dem Chloratchlor durch Kochen mit Eisenvitriol und Zurücktitrieren mit Permanganat nach S. 991 bestimmt

und das erstere Resultat von dem zweiten abzieht. Man kann auch das Chlor des Hypochlorits und Chlorats zusammen durch Kochen mit starker Salzsäure und Auffangen in Jodkaliumlösung jodometrisch bestimmen; vgl. S. 997.

Nach Winteler (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 33; 1903) ist die zuletzt erwähnte Methode recht ungenau, während die Eisenvitriolmethode bis auf 0,1 oder 0,2% richtige Resultate gibt, wenn man die Hypochlorit und Chlorat enthaltende Lösung zu der abgemessenen, überschüssigen Ferrosulfatlösung setzt und vor dem Erhitzen einige Minuten bei Luftabschluß stehen läßt.

Besser, wenn auch umständlicher, ist die von R. Fresenius ausgearbeitete direkte Methode (Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 501; 1895). Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einem Überschuß einer Lösung von neutralem Bleiacetat, wodurch ein Niederschlag entsteht, der allmählich unter Entwicklung von Chlor braun wird und dann eine dem Hypochlorit entsprechende Menge von Bleisuperoxyd enthält:

$$Ca(OCl)_2 + PbCl_2 = PbO_2 + CaCl_2 + Cl_2.$$

Man läßt 8—10 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, worauf der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist; das Chlor bildet dabei mit dem Bleiacetat zum Teil Bleichlorid und Bleisuperoxyd neben freier Essigsäure. Der aus diesen beiden Körpern bestehende Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, das Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen konzentriert, durch einen kleinen Überschuß von Natriumcarbonat das Blei (und der Kalk) ausgefällt, das Filtrat, welches das Chlorat als Natriumsalz enthält, eingedampft und darin die Chlorsäure nach bekannten Methoden (S. 991) bestimmt.

In Laugen, welche neben Chlorat noch viel Hypochlorit enthalten, wie es bei elektrolytischen und anderen Bleichlaugen der Fall ist, ziehen Ditz und Knöpflmacher (Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 1195, 1217; 1899) vor, das Chlorat durch Zersetzung mittels konzentrierter Salzsäure und Bromkalium bei gewöhnlicher Temperatur jodometrisch zu bestimmen. Dem Verfahren ist von Ditz (Chem. Ztg. 25, 727; 1901) folgende Gestalt gegeben worden, die sich auch für Untersuchung von Chloratlaugen eignet. Man verwendet dazu den in Fig. 6 gezeigten Apparat[1]). Die Flasche *a* hält ca. $1^1/_2$ l und kann sowohl mit dem Glasstöpsel *b* wie mit dem Aufsatze *c* verschlossen werden, der oben mit einem Tropftrichter *d*, seitlich mit einem Absorptionsgefäß *e* verbunden ist.

Die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge soll bei der Untersuchung von Chloratlaugen ungefähr 0,1 g Chlorat, berechnet als $KClO_3$, enthalten. Soll die Menge des Chlorates in Gemischen von Chlorat und Hypochlorit ermittelt werden, so wird man die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge so wählen, daß der Gesamtverbrauch an $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ 40—50 ccm beträgt. Beträgt das Volumen der angewendeten Laugenmenge 25 ccm oder weniger, so werden 50 ccm konzentrierte Salzsäure verwendet. Bei stärker verdünnten Laugen muß

[1]) Zu beziehen von Max Kaehler und Martini in Berlin.

von der Salzsäure entsprechend mehr genommen werden, also beispielsweise bei Anwendung von 50 ccm der Chlorat enthaltenden Lauge ca. 100 ccm konzentrierte Salzsäure. (Die zur Verdünnung notwendige Wassermenge ist dann entsprechend auch größer zu nehmen.) Die abgemessene, Chlorat enthaltende Lauge wird mit 10 ccm einer 10%igen Bromkaliumlösung in die Flasche des Apparates gebracht und, nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $^2/_3$ der Höhe mit 5%iger Jodkaliumlösung beschickt worden war, die notwendige Salzsäuremenge (50 ccm) zufließen gelassen. Das Absorptionsgefäß wird nun mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Minuten langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertes Wasser und hierauf ca. 20 ccm der 5%igen Jodkaliumlösung mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod mittels $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ bestimmt. Werden a ccm der $n/_{10}$-Thiosulfatlösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht, so findet man die Menge des vorhandenen Chlorates nach der Gleichung

$$g\ KClO_3 = 0{,}00204\ a,$$

die diesem entsprechende Menge an Kaliumchlorid nach der Gleichung

$$g\ KCl = 0{,}00124\ a.$$

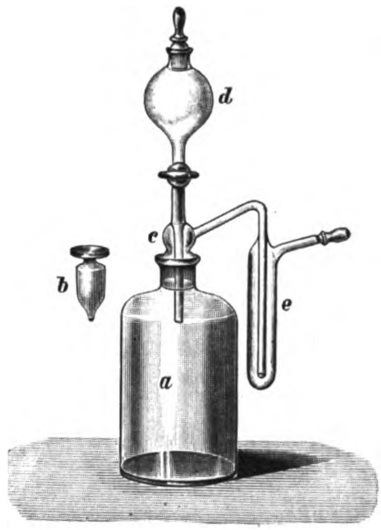


Fig. 6. Chloratbestimmungsapparat.

Bei der Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen muß die Menge des vorher bestimmten Hypochlorites in Abrechnung gebracht werden.

Zur Bestimmung von Chlorat in Hypochloriten reduziert Knecht (Journ. Soc. Chem. Ind. 27, 434; 1908) in einer Probe Hypochlorit und Chlorat zu Chlorid durch Behandeln mit Titanchlorür, in einer zweiten Probe ermittelt er den Hypochloritgehalt durch Titrieren des aus Jodkalium in essigsaurer Lösung freigemachten Jods (s. bei „Kaliumchlorat").

Kolthoff (Chem. Zentr.-Bl. **1920**, II, 224) bestimmt Hypochlorit neben Chlorat, in dem er zu einem Gemisch von 25 ccm $n/_{10}$-As_2O_3-Lösung, 5 ccm 4 N-Essigsäure und 3 Tropfen $2‰$ Methylrot Hypochloritlösung bis zur Entfärbung einfließen läßt. Die zugefügte Hypochloritmenge enthält dann 0,0888 g aktives Chlor. Zur erhaltenen entfärbten Lösung werden weitere 25 ccm $n/_{10}$-As_2O_3-Lösung und 20 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt, 5 Minuten gekocht und der Überschuß der arsenigen Säure mit $n/_{10}$-Kaliumbromat ($KBrO_3$)-Lösung

(Indigo als Indicator) zurücktitriert. 1 ccm $n/_{10}$-As_2O_3 entspricht 0,0014 g ClO_3' oder 0,003546 g aktives Chlor.

Das Chlorid-Chlor wird am bequemsten (nach Lunges von anderen öfters wiederholtem Vorschlage) wie folgt bestimmt. Man bestimmt zunächst das bleichende Chlor nach Penot (S. 997), wodurch es ja vollständig in Chlorid übergeht, während aus dem Arsenit Natriumarseniat wird. Das letztere ist nun ein ausgezeichneter Indicator für die Silbertitrierung, besser als das Kaliumchromat. Man braucht also nur den Überschuß des Alkalis beinahe durch Salpetersäure wegzunehmen (ein kleiner Überschuß von Carbonat schadet nichts, wohl aber freie Säure), worauf man mit Silbernitrat unter gutem Umschütteln, genau wie S. 169 beschrieben, titriert, bis der Niederschlag durch Bildung von ein wenig Silberarseniat rötlich geworden ist. Dies ist viel empfindlicher als das von Mohr als Indicator angewendete Chromat, so daß man keinen Abzug für zu viel gebrauchtes $AgNO_3$ zu machen braucht. Selbstverständlich kann man das Chlorid auch gewichtsanalytisch bestimmen. Wenn man nun von dem gefundenen Chlor das dem Hypochlorit entsprechende abzieht, so findet man das ursprünglich vorhandene Chloridchlor.

Wenn es auf die Bestimmung des Gesamtchlors ankommt, kann man die Bleichlösung mit einer Ferroammonsulfatlösung und Schwefelsäure im Druckfläschchen auf 100° erhitzen und das Chlorion durch überschüssige Silbernitratlösung und Zurücktitrieren dieser mit Rhodanlösung (S. 169) bestimmen (vgl. Griffin und Hedallen, Chem. Zentr.-Bl. 1915, II, 436).

Über Bestimmung der Kohlensäure vergleiche man das bei der Analyse der Deacon-Gase S. 984 ff. und des Chlorkalks S. 1001 Gesagte. Natürlich kann Kohlensäure in bestimmbarer Menge in Bleichlösungen nicht bei Gegenwart von Kalk und Magnesia, sondern nur in Kali- oder Natron-Bleichflüssigkeiten oder in elektrolytischen Kali- oder Natronlaugen vorkommen. Man kann sie dann ohne Austreibung dadurch bestimmen, daß man das Hypochlorit durch Kochen mit kohlensäurefreiem Ammoniak vollständig zerstört, d. h. in Chlorid umwandelt, bei Kohlendioxydabschluß erkalten läßt, in einem Teil der Flüssigkeit mit Methylorange die gesamte Alkalinität bestimmt und in einem anderen Teile nach Zusatz von Bariumchlorid das freie Alkalihydrat nach S. 110 und 915 bestimmt, so daß die Differenz auf Carbonat verrechnet werden kann. Natürlich kann man aber auch statt dieser Restmethode aus der von Hypochlorit befreiten Flüssigkeit die Kohlensäure mittels starker Säuren austreiben und gewichtsanalytisch oder gasvolumetrisch direkt bestimmen (S. 213). Vgl. auch unten Blattners Methode.

Was die Basen betrifft, so bestimmt man, falls, wie gewöhnlich, nur eine derselben vorhanden ist, die Gesamtmenge der Kationen durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat. Kalk und Magnesia kann man natürlich auch nach Zerstörung des Hypochlorits durch Kochen mit starken Säuren als Oxalat bzw. Pyrophosphat bestimmen.

Blattner (nach Lunges Sodaind. III, 385) beschreibt folgende elegante Methode zur Bestimmung von freiem und kohlensaurem Alkali im Eau de Javel. Sie beruht darauf, daß Phenolphthalein in einer Hypochloritlösung seine rote Farbe bewahrt, solange noch Ätznatron vorhanden ist, aber nach Verschwinden des letzteren durch freies Chlor zerstört wird, worauf auch erneuter Zusatz von Alkali die Farbe nicht mehr herstellen kann. Man versetzt 10 ccm der Bleichlauge mit 150 ccm gekochtem und wieder abgekühltem destillierten Wasser und einigen Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung und läßt unter Schütteln Normalsäure einlaufen. Wenn nach Zusatz eines neuen Tropfens Phenolphthalein die Färbung durch 5 Sekunden langes Schütteln verschwindet, so ist alles freie NaOH gesättigt, also für jedes Kubikzentimeter der Normalsäure 0,031 g Na_2O = 0,04001 g NaOH vorhanden. Zur Bestimmung des Gesamtalkalis, d. h. NaOH und Na_2CO_3, kocht man eine andere Probe mit Ammoniak, bis alles Hypochlorit zerstört und alles unverbrauchte Ammoniak wieder ausgetrieben ist, und titriert dann alkalimetrisch. (Diese Methoden eignen sich namentlich auch zur Untersuchung von elektrolytisch gewonnener Kali- oder Natronlauge, welche noch Hypochlorit enthält.)

Eine sehr einfache Methode zur Bestimmung des freien Alkalis ist folgende. Man setzt zu der Lösung etwas chemisch-reines, neutrales Wasserstoffsuperoxyd (von E. Merck zu beziehen), worauf das NaOCl mit H_2O_2 ergibt: NaCl + H_2O + O_2. Hierauf wird dann NaOH und Na_2CO_3 wie gewöhnlich titriert (S. 111 und 915). Über weitere Methoden vgl. Orton und Jones (Chem. Zentr.-Bl. **1909**, II, 659).

Die Zersetzung des Hypochlorites läßt sich nach Blattner (Chem. Ztg. **16**, 885; 1892) auch durch die Sesquioxyde des Kobalts und Nickels bewirken, die man durch Fällung eines Kobalt- oder Nickelsalzes in der Hitze mit Natriumhypochlorit erhält. Die schwarzen Niederschläge werden so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion gibt, und dann unter Wasser aufbewahrt.

H. v. Huber (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 396; 1901) bespricht die Untersuchung von elektrolytischen Laugen, in denen Chromat enthalten ist. Er zeigt, daß man das freie Alkali hierbei nicht durch Phenolphthalein titrieren kann, wohl aber mit Methylorange, das ganz scharf den Umschlag von K_2CrO_4 zu $K_2Cr_2O_7$ anzeigt. Wenn man also den Chromgehalt schon kennt, so muß man von der verbrauchten Säuremenge einfach den zur Umwandlung von Monochromat in Dichromat verbrauchten Betrag abziehen. Bei unbekannter Chrommenge fällt man mit Bariumchlorid und titriert bei geringem Chromgehalt ohne weiteres, bei größerem nach Abfiltrieren des Bariumchromats. Vorher muß man aber das vorhandene Hypochlorit und freie unterchlorige Säure ohne Änderung des Alkaligehaltes beseitigen, was durch Zusatz von neutralem Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat geschehen kann. (Bei Natriumsulfit müßte man jeden Überschuß vermeiden, weil durch Methylorange erst bei Bildung von $NaHSO_3$ Neutralität angezeigt wird, also dementsprechend Säure verbraucht werden würde; vgl. S. 101.)

III. Kaliumchlorat.

Das chlorsaure Kali des Handels ist meist beinahe chemisch rein und enthält nur eine ganz geringe Spur von Chloriden, die nicht über 0,05 % betragen soll. Zur Nachweisung einer so geringen Menge muß man ziemlich viel, etwa 50 g der Substanz, in absolut chlorfreiem destillierten Wasser auflösen, wobei weder unlöslicher Rückstand, noch Färbung durch organische Substanz entstehen soll, und das Chlorid durch Silbernitrat ausfällen. Schwefelammonium soll absolut keine Färbung (von Eisen, Mangan oder Blei herrührend) geben.

Garnier (Fischers Jahresber. **1885**, 260) hat in chlorsaurem Kali Arsen gefunden.

Salpeter kann in chlorsaurem Kali nur als Verfälschung vorkommen. Zum Nachweis erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge; entsteht hierbei infolge eines Gehaltes von Ammoniumverbindungen Ammoniak, so kocht man, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalte an Nitrat her. Nach Scholvien (Apoth.-Ztg. **1887**, 408) wird das chlorsaure Kali erhitzt, bis das zurückbleibende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine lichte Blaufärbung ist zulässig, denn schon 0,01 % Salpeter verursacht eine so intensive Färbung, daß die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wird.

Die qualitative Prüfung des Kaliumchlorats erfolgt nach Merck noch auf folgende Verunreinigungen:

1. Erdalkalien und Chloride. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen weder durch Ammonoxalat- noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

2. Schwermetalle: Die Lösung von 3 g Kaliumchlorat in 30 ccm warmen Wassers soll klar sein und darf durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

3. Sulfat: 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen auf Zusatz von Bariumchloridlösung und nach 12 stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

4. Arsen: 20 g Kaliumchlorat werden in einer geräumigen Porzellanschale mit 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) übergossen. Nach beendeter Chlorentwicklung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand im Marshschen Apparate auf Arsen geprüft.

Zum qualitativen Nachweis von Chloriten und Hypochloriten in Chloraten versetzen Carlson und Gelhaar (Chem. Ztg. **32**, **604**; 1908) die Lösung von 5 g Chlorat in 100 ccm kaltem Wasser mit einem Tropfen Jodkaliumstärke. Tritt Blaufärbung nicht sofort ein, so ist Hypochlorit nicht zugegen; tritt eine solche auch nach Zusatz von 2 ccm

$n/_{10}$-Schwefelsäure nicht sogleich ein, so ist außerdem auch Chlorit nicht vorhanden.

Über das sogenannte „aktive“ Chlorat, welches bei Verwendung zu Zündsätzen zu Explosionen und Entzündungen Anlaß gibt, haben sich Gartenmeister (Chem. Ztg. **31**, 174; 1907 und **32**, 677; 1908), Carlson und Gelhaar (ebenda S. 604 und 633), Ponndorf (ebenda S. 1151) und Klopstock (ebenda **33**, 21; 1909) geäußert. Gartenmeister (l. c.) führt die geänderten Eigenschaften des „aktiven“ Chlorats auf Gehalt an „aktiven“ Chlorverbindungen zurück, Klopstock hat in manchen Chloraten einen Gehalt von Kaliumbromat nachweisen können, das er als die „aktive“ Substanz von Gartenmeister ansieht, während Carlson und Gelhaar sowie Ponndorf die Ursache der Explosionsfähigkeit außerhalb des Chlorats in den Zusätzen der betreffenden Mischung suchen.

Über quantitative Bestimmung von Hypochloriten und Chloriten in Handelschlorat vgl. man Carlson und Gelhaar (l. c.).

Die quantitative Bestimmung von Chloraten kann nach folgenden Methoden geschehen:

1. Gewichtsanalytische Bestimmung durch Reduktion des Chlorats zu Chlorid und Bestimmung dieses durch Silbernitrat. Die Reduktion kann bewirkt werden: durch Kochen mit Ferrohydroxyd (Becker, Dingl. Journ. **243**, 499; 1881; Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 94; 1883), durch Behandeln mit dem Kupfer-Zinkpaar (Thorpe, Journ. Chem. Soc. (2) **11**, 548; 1873; Becker, l. c., Bothamley und Thompsen, Journ. Chem. Soc. **53**, 159; 1888), durch einstündiges Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure (Fleißner, Monatsh. f. Chem. **1**, 313; 1880), durch Kochen mit Eisenpulver und 10%iger Schwefelsäure (Hendrixson, Am. Chem. Journ. **32**, 242; 1904), durch Reduktion mit Hydroxylaminsulfat resp. Acetat oder Hydrazinsulfat resp. Acetat (Jannasch und Jahn, Ber. **38**, 1576; 1905). 1 Teil AgCl entspricht 0,8550 Teilen Kaliumchlorat resp. 0,7427 Teilen Natriumchlorat.

2. Maßanalytische Bestimmung: a) durch Ferrosulfat und Kaliumpermanganat (Lunge, s. S. 991).

b) Chlorometrisch (Destillationsmethode); s. hierzu Mc. Gowan (Journ. Chem. Soc. **61**, 87; 1892); Topf (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 295; 1887); de Koninck und Nihoul (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 477; 1899); Wohlwill (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 63; 1898), Finkener (Dingl. Journ. **276**, 479; 1890); Dobrosserdow (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 150; 1907).

c) Jodometrisch; s. hierzu Ditz (Chem. Ztg. **25**, 727; 1901, dieser Band S. 1006); Kolb und Davidson (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1883; 1904); Luther und Rutter (Zeitschr. f. anal. Chem. **46**, 521; 1907) durch Behandeln des Chlorats mit überschüssigem Kaliumjodid und Schwefelsäure unter Zusatz einer kleinen Menge Vanadinsalz.

d) Mittels Titanchlorür, Knecht (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 434; 1908).

Die Reduktion mit Titanchlorür wird in folgender Weise vorgenommen: Man bringt 5 ccm konzentrierte Salzsäure in ein konisches Gefäß, durch welches ein andauernder Strom von Kohlendioxyd geht. Hierzu fügt man 50 ccm einer eingestellten Titanchlorürlösung (s. hierzu Ber. **40**, 3819; 1907) und 10 ccm der Chloratlösung (1 g in 500 ccm). Nach wenigstens 3 Minuten setzt man Rhodankalium hinzu und titriert mit Eisenalaunlösung aus.

IV. Perchlorate.

Die Perchlorate werden zum Unterschied von den Chloraten durch konzentrierte Schwefelsäure nicht angegriffen, werden auch nicht durch schweflige Säure, saure Ferrosalzlösung, Zinkstaub oder Devardasche Legierung (S. 779) reduziert. Beim Schmelzen gehen sie unter Sauerstoffabgabe in Chloride über. Die quantitative Bestimmung der Perchlorate erfolgt am besten gewichtsanalytisch.

a) Durch zweimaliges Abrauchen eines innigen Gemisches von 0,5 g Kaliumperchlorat mit $1^1/_2$—2 g Salmiak in einem mit einem Uhrglas bedeckten Platintiegel (welcher stark angegriffen wird), wobei das entstehende Chlorid nicht zum Schmelzen kommen darf (Blangey, s. Treadwell, Quant. Anal. **1921**, S. 395, vgl. a. Chem. Ztg. **43**, 21, 691; 1919).

b) Durch $2^1/_2$—5stündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Einschlußrohr auf 230° (Winteler, Chem. Ztg. **21**, 75; 1897).

c) Durch Erhitzen mit viel Kaliumnitrit in einem größeren Platin- oder Nickeltiegel, wobei das Perchlorat die Tiegelwandungen nicht berühren darf, nach $KClO_4 + 4\,KNO_2 = KCl + 4\,KNO_3$ (Dittrich und Bollenbach, Ber. **38**, 751; 1905). Auf 0,4—0,5 g Perchlorat verwendet man ca. 6 g Nitrit, schmilzt das Gemisch nach anfänglich gelindem Erhitzen nieder, erhält die Masse bei möglichst tiefer Temperatur ca. $^1/_2$ Stunde im Fluß, laugt nach dem Erkalten die Schmelze aus und fällt im Filtrate das Chlorion mit Silbernitrat: 1 Teil Chlorsilber entspricht 0,9667 (log = 0,98529—1) Teilen Kaliumperchlorat, resp. 0,8543 (log = 0,93161 — 1) Teilen Natriumperchlorat.

d) Maßanalytische Methoden. Rothmund (Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 108; 1909, s. a. Stähler, Chem. Ztg. **33**, 759; 1909, Rothmund und Burgstaller, ebenda S. 1245) empfiehlt zur maßanalytischen Bestimmung der Perchlorate die Reduktion mit Titanosulfat (Sulfat des dreiwertigen Titans) in schwefelsaurer Lösung durch einstündiges Kochen in Kohlendioxydstrom, Entfernen des überschüssigen Titanosalzes mit Permanganat und Titration des Chlorions nach Volhard (S. 169).

Senften (Zeitschr. f. d. ges. Schießwes. **12**, 17; 1917) erhitzt Perchlorat mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure und leitet das Zersetzungsprodukt in wässerige schweflige Säure. Nach beendeter Destillation wird diese erhitzt, einige Tropfen Permanganat zur Oxydation des H_2SO_3 zugesetzt und nach dem Neutralisieren mit

Natriumcarbonat das Chlorion mit Silbernitratlösung nach Mohr (S. 169) titriert.

Über eine weitere maßanalytische Methode vgl. man Kreider (Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 277; 1895).

Zur Bestimmung von Perchloraten neben Chloraten und Chloriden bestimmt man nach S. 991 das Chlorat in einer Probe mit Ferrosulfat, in einer zweiten Probe bestimmt man nach Blangey Perchlorat, Chlorat und Chlorid zusammen durch Abrauchen mit Salmiak und Ermittelung des Gesamtchlors, in einer dritten Probe wird das Chloridchlor durch direkte Fällung mit Silbernitrat ermittelt. Andere Methoden beschreiben Blattner und Brasseur (Chem. Ztg. 24, 793; 1900), Märcker (Zentralbl. 1898, II, 935), Scheringa (ebenda 1911, I, 508), Marqueyrol (ebenda II, 49); s. hierzu auch S. 791f. betreffend Bestimmung von Perchlorat in Chilisalpeter.

Verflüssigte und komprimierte Gase[1].

Von

Prof. Dr. E. Berl in Darmstadt.

1. Allgemeine Vorschriften. (Chem. Ind. 27, 689; 1904.)

Folgende Gase kommen im verflüssigten oder komprimierten Zustand in den Handel: Kohlendioxyd, Ammoniak, Chlor, wasserfreie schweflige Säure, Phosgen (Chlorkohlenoxyd), Stickoxydul, Acetylen, Grubengas, Leuchtgas (auch Fettgas), Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Luft. Diese Gase müssen in Behältern aus Schweißeisen, Flußeisen (Flußstahl) oder Formflußeisen (Stahlformguß) oder Gußstahl

Tabelle

Eigenschaften und Transportbedingungen

Gas, verflüssigt oder komprimiert	Spez. Gewicht			Dampfdruck Atmosphären			Siedepunkt bei 760 mm	Schmelzpunkt	Kritische Temperatur
	0°	15°	30°	0°	15°	30°	°C	°C	°C
SO_2	1,4350	1,3964	1,3556	1,53	2,72	4,52	— 10,08	— 72	157
NH_3	0,6341	0,6138	0,5918	4,19	7,14	11,45	— 38,5	— 75	131
Cl_2	1,4685	1,4257	1,3799	3,66	5,75	8,75	— 33,6	— 102	146
CO_2	0,947	0.864	0,732	36,1	52,16	73,8	— 78,2	— 65	31,1
N_2O	0,937	0,870	—	36,1	49,8	68,0	— 90	— 102,3	36,0
$COCl_2$	1,432	—	—	—	—	—	+ 8,2	—	—
H_2	—	—	—	—	—	—	— 253	—	— 242
O_2	—	—	—	—	—	—	— 183	—	— 119

befördert und aufbewahrt werden. Phosgen und verdichtete Gase, deren Druck 20 Atm. nicht übersteigt, dürfen mit Ausnahme des Acetylens

[1]) Zusammenfassende Darstellungen: Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase. Halle 1908. Urban, Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase. Halle 1909. S. a. Abschnitt Technische Gasanalyse, S. 277.

auch in kupfernen Behältern, verflüssigte Luft nur in nicht gasdicht verschlossenen Behältern aus beliebigem Material befördert und aufbewahrt werden.

Die Behälterflaschen müssen mit einer fest aufschraubbaren Kappe zum Schutze der Absperrventile und mit einer das Rollen verhindernden Vorrichtung versehen sein. Flaschen für Phosgen dürfen anstatt mit Ventilen mit eingeschraubten Stopfen versehen werden. An Flaschen für Ammoniak dürfen nur Ventile aus Schmiedeeisen oder Stahl angebracht, an Flaschen für Acetylen überall da, wo eine Berührung mit Acetylen in Frage kommt, dürfen Kupfer oder kupferhaltige Legierungen nicht verwendet werden. Bei Flaschen für Sauerstoff und anderen oxydierend wirkenden Gasen, z. B. Stickoxydul, müssen Armaturteile, Dichtung und Schmiermittel frei von Fett, Öl und Schwefel sein.

Die Behälter oder deren Absperrventile sowie die Abfüllbehälter in den Fabriken zur Herstellung verflüssigter oder verdichteter Gase müssen mit Normalgewinde versehen sein, welches so beschaffen ist, daß Verwechslungen der Flaschen bei der Füllung ausgeschlossen sind. Das Anschlußgewinde für Behälter oder deren Absperrventile für brennbare Gase wie Wasserstoff, Leuchtgas, Methan und Acetylen ist als Linksgewinde auszuführen. Die Behälter für die übrigen Gase müssen Rechtsgewinde haben, für Kohlensäureflaschen das übliche Normalgewinde. Chlor- und Phosgenflaschen müssen einen anderen Gewindedurchmesser erhalten.

XXV.

verflüssigter und komprimierter Gase.

Kritischer Druck	Dichte bei 0° und 760 mm gasförmig Luft = 1	Litergewicht bei 0° und 760 mm	1 kg verflüssigt gibt Gas bei 0° und 760 mm	Transportbedingungen für deutsche Eisenbahnen: Amtlicher Prüfungsdruck	Erforderlicher Gefäßraum für 1 kg Füllung	Wiederholung der Druckprüfung verlangt in Jahren
Atmosphäre			Liter	Atmosphäre	Liter	
78,0	2,264	2,9266	345	12	0,8	2
113	0,596	0,7708	1290	30	1,86	4
93,5	2,491	3,2191	310,5	22	0,8	2
73,0	1,5291	1,9768	508,9	190	1,34	4
72	1,5298	1,9777	506	180	1,34	4
—	—	—	—	30	0,8	2
14	0,0695	0,08987	—	Das $1^1/_2$ fache des Füllungsdruckes	—	4
51	1,1055	1,4292	—	(Das $1^1/_2$ fache des Füllungsdruckes)	—	4

Behälter für verdichtetes gelöstes Acetylen müssen ganz mit einer zur Aufsaugung des Lösungsmittels geeigneten Masse gefüllt werden. Die Lösungsmittel dürfen nur in solcher Menge in die Flasche eingefüllt werden, daß die aufsaugende Masse nicht tropft. Vor der Füllung mit Acetylen ist die Luft zu verdrängen. Die Lösungen dürfen nur so viel Acetylen enthalten, wie einem Überdruck von 10 Atmosphären ent-

spricht (s. a. Bd. II „Calciumcarbid und Acetylen"). Verdichteter Sauerstoff darf höchstens mit 4 Vol.-% Wasserstoff, verdichteter Wasserstoff mit höchstens 2 Vol.-% Sauerstoff verunreinigt in den Handel gebracht werden. Sauerstoff, Wasserstoff und Leuchtgas dürfen auf höchstens 200 Atmosphären komprimiert verwendet werden.

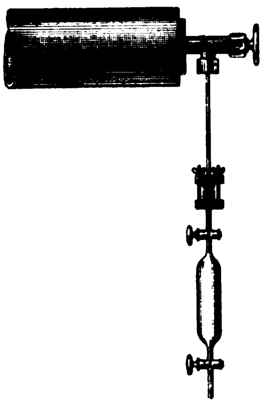
Die mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Flaschen dürfen nicht geworfen werden und sind gegen Umfallen, Abrollen vom Stapel und ähnliche Erschütterungen zu schützen. Gefüllte Flaschen dürfen weder der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen oder anderer Wärmequellen, noch einer Lufttemperatur von mehr als 40° C ausgesetzt werden.

2. Probenahme.

Für die Entnahme der Gasproben aus den Flaschen empfiehlt es sich, diese in den meisten Fällen horizontal zu legen oder ganz umzukehren. Die mit flüssigem Inhalt gefüllten Flaschen besitzen bei erfolgter Gasentnahme einen oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Gasraum, dessen Gaszusammensetzung der Durchschnittzusammensetzung des Flascheninhaltes nicht entspricht. So ergibt sich z. B. bei der Analyse von flüssiger Kohlensäure bei starker Verunreinigung mit Luft nach Werder (Chem. Ztg. **30**, 1021; 1906), Woy (Chem. Zentralbl. **1904**, II; 1072) und Wentzki (ebenda S. 1763) eine wesentliche Differenz in den gefundenen Kohlendioxydgehalten bei Probenahme aus stehender oder liegender Flasche. Werder (l. c.) findet bei schlechter Kohlensäure und Probenahme a) aus stehender Flasche 72% CO_2, b) aus liegender Flasche 94% CO_2; bei guter Kohlensäure a) 92%, b) 98,8%; bei sehr guter Kohlensäure a) 99%, b) 99,85%. Ähnliche Verhältnisse treten bei Ammoniak- und Stickoxydulflaschen auf (vgl. Smith und Leman, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 987). Die Analyse bei teilweiser Entleerung der Flasche läßt nicht auf den Durchschnittswert der Füllung zurückschließen. Nach Woy (l. c.) ergab die Analyse des letzten Drittels einer Kohlensäureflasche mit durchschnittlich 4—5% in Kalilauge unabsorbierbaren Gasen eine Gaszusammensetzung von über 99% CO_2. Bei unter hohem Druck stehenden komprimierten oder verflüssigten Gasen empfiehlt sich die Probenahme mit eingeschaltetem Reduzierventil. Um daraus alle Luft zu entfernen, muß vor dem Auffangen des Gases dieses in schnellem Strome das Reduzierventil mindestens 10—15 Minuten lang durchströmen. Um ein Zertrümmern der Analysenapparate zu verhindern, schaltet man eine Sicherheitsflasche mit Quecksilber gefüllt ein, deren Anwendung auch von Thiele und Deckert (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 737; 1907) empfohlen wird. In die Gasleitung von der Bombe zum Analyseapparat fügt man ein T-Stück ein, dessen nach unten führendes Glasrohr in Quecksilber taucht. Steigt der Druck in der Leitung über den Betrag der dem eingetauchten Glasrohr entsprechenden Quecksilbersäule, so entweicht das überschüssige Gas durch das Quecksilber in die Luft.

Zur Probenahme für verflüssigte Gase bedient man sich in vielen Fällen mit großem Vorteile der Pipette von Bunte und Eitner

Fig. 1 und 2 (Journ. f. Gasbel. **40**, 174; 1897). An die horizontal oder schräg gelegte Flasche wird an den seitlichen Stutzen durch eine Überwurfmutter ein dünnes Messingrohr angeschraubt. Am anderen Ende desselben sitzt ein Messingscheibchen *M* (Fig. 2) mit Leder- oder Gummiring *G*. Zur festen Verbindung des Messingrohres mit der Pipette ist am Eintrittsrohr der letzteren ein eben abgeschliffener Glaswulst *W* angebracht, welcher durch eine abnehmbare Zwinge mit Flügelschrauben gegen die Leder- resp. Gummischeibe an der Messingplatte gepreßt werden kann. Urban (l. c.) schiebt zwischen Wulst *W* und Zwinge Leder- oder Gummischeiben *L* ein. Die Pipette faßt ca. 70 ccm und ist durch zwei gut eingeschliffene, nicht allzu konische Hähne (die weniger leicht aus ihren Bohrungen herausgepreßt werden) verschließbar. Speziell für die Entnahme von flüssigem Ammoniak empfiehlt Urban (l. c.) Ricinusöl als Schmiermittel für die Glashähne.



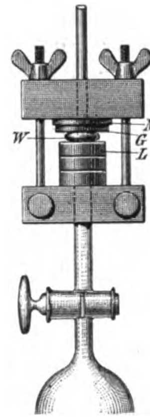


Fig. 1. Fig. 2.
Pipette von Bunte und Eitner.

Ist die auf der Analysenwage genau gewogene Pipette in der angegebenen Weise befestigt, so öffnet man zunächst beide Hähne derselben und läßt etwas Gas in die Pipette eintreten, um die Luft zu verdrängen. Hierauf schließt man den äußeren Hahn und drückt durch Öffnen des Ventils an der Bombe das verflüssigte Gas in die Pipette, bis diese etwa zu $^2/_3$ gefüllt ist. Man zieht zweckmäßig Handschuhe an und bedient sich einer Schutzbrille, um gegen Verletzungen durch beim Lüften eines der Hähne herumspritzenden verflüssigten Gases geschützt zu sein. Nach beendeter Füllung schließt man das Bombenventil, dann den zweiten Pipettenhahn, nimmt die Pipette ab und ermittelt durch Wägen das Gewicht des eingefüllten verflüssigten Gases.

3. Gasmeßapparate.

Als Gasmeßapparate benutzt man die im Abschnitte „Technische Gasanalyse“ beschriebenen Vorrichtungen, von denen besonders die Bunte-Bürette, Orsat-Apparate und Hempel-Apparate in Betracht kommen. Speziell für die Untersuchung von Chlor verwendet man die abgeänderte „Winklersche Bürette“ (Winkler, Techn. Gasanalyse, S. 110), Fig. 2 (S. 987), welche unten durch einen Dreiweghahn, oben durch einen einfachen Glashahn abgeschlossen ist, wobei der Raum zwischen den Hähnen in 100 Teile (annähernd Kubikzenti-

meter) geteilt wird, deren wahrer Wert durch Auswägen (s. S. 74 ff.) ermittelt werden muß. Für die Untersuchung der flüssigen Kohlensäure (s. d.) verwenden Lange und Zahn (Chem. Ind. 19, 533; 1900) eine zweckmäßig umgestaltete Winklersche Gasbürette (s. später).

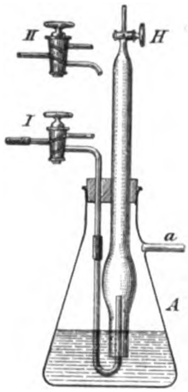


Fig. 3. Gasauffangapparat von Treadwell.

Als Sperrflüssigkeit kommen Wasser und gesättigte Salzlösungen in Betracht (über den Fehler durch Luftgehalt und Löslichkeit s. S. 286), für genauere Analysen Quecksilber, dort wo kein chemischer Angriff zu befürchten ist. Für Chlor gibt es zur Zeit noch keine brauchbare Sperrflüssigkeit.

Zur Ermittlung von Gasbestandteilen, welche in dem Absorptionsmittel für das zu untersuchende Gas nicht absorbierbar sind, empfiehlt Treadwell (Quant. Analyse 1921, S. 716) folgenden zweckmäßigen Apparat.

Der ca. $1^1/_2$ l fassende dickwandige Kolben *A* (Fig. 3) wird mit ca. 500 ccm des absorbierenden Reagens beschickt und die Absorptionsröhre mit Hahn *H* luftdicht darin befestigt. Man füllt durch Saugen bei *H* das Absorptionsrohr ganz mit der Absorptionsflüssigkeit an, worauf *H* geschlossen wird. Der Greiner-Friedrichssche Patenthahn wird nun in Stellung II gedreht und durch Saugen an der linken Ansatzröhre das Einleitungsrohr bis zur Hahnbohrung mit Absorptionsflüssigkeit gefüllt. Man dreht nun den Hahn in die Stellung I, leitet aus der Bombe Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft ein, gibt dem Hahn nun die Stellung II, worauf das Gas in die Absorptionsröhre eintritt. Die nicht absorbierbaren Gasbestandteile sammeln sich bei *H* an. Man leitet so lange Gas in den Apparat ein, bis man ca. 70 bis 80 ccm unabsorbierbares Gas erhält, das man z. B. in die Hempelsche Gasbürette übertreibt und nach den früher angegebenen Methoden analysiert.

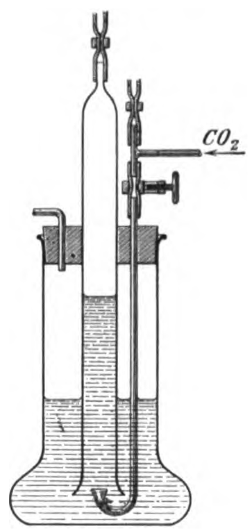


Fig. 4. Gasauffangapparat von Thiele u. Deckert.

Einen ähnlichen Apparat (Fig. 4) beschreiben Thiele und Deckert (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 737; 1907).

Sammel- und Eintrittsröhre werden mit der Absorptionsflüssigkeit bis zum T-Stück vollgesaugt, der Apparat gewogen und mit der Bombe unter Zwischenschaltung des S. 1016 beschriebenen Quecksilbersicherheitsventiles verbunden. Zunächst wird bei geöffnetem oberen Quetschhahn das Gas durchgeleitet, um alle Luft zu entfernen, der obere Quetschhahn geschlossen, der untere geöffnet und Gas in das Absorptionsrohr eintreten gelassen. Nachdem ein

genügendes Volumen nicht absorbierbaren Gases angesammelt ist, wird die Verbindung mit der Bombe unterbrochen und der Apparat gewogen.

Hartwig Franzen (Zeitschr. f. anorg. Chem. 57, 395; 1908) leitet die Gase in eine durch zwei Glashähne abgeschlossene und anfänglich mit dem Absorptionsmittel ganz gefüllte Pipette ein. Man verdrängt einen Teil des Absorptionsmittels, schüttelt zur Absorption, ersetzt den absorbierten Anteil durch Einströmenlassen neuen Gases und wiederholt unter zeitweisem Ersatz des Absorptionsmittels wie bei der Manipulation mit der Bunte-Bürette (S. 311), bis man eine zur Analyse genügende Menge nicht absorbierbaren Fremdgases angesammelt hat.

Stock und Nielsen (Ber. 39, 3389; 1906) schmelzen zur Ermittlung kleiner nicht absorbierbarer Gasreste an eine Hempelsche Gaspipette eine Meßpißette von 1 ccm Inhalt an, die mit einem capillar gebohrten Hahn in Verbindung steht. Man entfernt das absorbierbare Gas durch Schütteln mit der Absorptionsflüssigkeit in der Gaspipette, läßt den Gasrest dann in die 1 ccm Meßpipette übertreten und mißt ihn dort ab.

Über eine weitere Apparatur vgl. Wentzki (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 376; 1913).

4. Analyse der einzelnen Gasarten[1]).

a) Verflüssigtes Schwefeldioxyd.

Über die Darstellung von flüssiger schwefliger Säure vgl. man Lunge, Sodaindustrie, 4. Aufl., Bd. I, S. 575, Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase S. 58 und Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd, 1900.

Als wesentlichste Verunreinigungen kommen in Betracht: Wasser, Schwefelsäure, Schmieröl, Luft, zuweilen auch Kohlendioxyd.

Zur Untersuchung auf Wasser, Schwefelsäure und Schmieröl entnimmt man eine größere gewogene Probe der verflüssigten schwefligen Säure mittels der Pipette von Bunte und Eitner (S. 1016). Man stellt die Pipette aufrecht in ein größeres Glas, verbindet mit zwei gewogenen Röhren, die mit neutralem Chlorcalcium gefüllt sind und läßt nun durch Öffnen des den Absorptionsröhren zugewendeten Hahnes das Schwefeldioxyd verdunsten. Wenn die größte Menge abgedunstet ist, dann legt man die Pipette horizontal in ein Luftbad, erwärmt auf 70° und führt die letzten Reste flüchtiger Stoffe durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom durch die Vorlagen. Die Gewichtszunahme entspricht dem Wassergehalte, dessen Ermittlung besonders dann wichtig ist, wenn die schweflige Säure für Eismaschinen verwendet werden soll. Wasserhaltiges Produkt greift nach Lange (Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 275, 300, 595; 1899) besonders bei Temperaturen über 70° die Stahlventile der Kompressoren unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Eisen an. Daher soll der Wassergehalt 0,5% nicht übersteigen.

---

[1]) Vgl. den Abschnitt: „Technische Gasanalyse“ und besonders „Optische Analyse“, S. 277 und S. 339.

Im nichtflüchtigen Rückstande in der Bunte-Eitnerschen Pipette befinden sich Schwefelsäure und Schmieröl. Zur Bestimmung der Schwefelsäure spült man die Pipette mit destilliertem Wasser aus, erwärmt zur Entfernung der letzten Spuren von schwefliger Säure und titriert mit Lauge und Methylorange die Schwefelsäure. Das Schmieröl wird durch Extrahieren mit Äther aus dem Rückstande gewonnen und nach dem Filtrieren und Trocknen bei 100° gewogen.

Luftgehalt wird mittels des Apparates von Treadwell (S. 1018) oder Thiele und Deckert (ebenda) ermittelt und durch Gasanalyse nach bekannten Methoden identifiziert. Der unabsorbierbare Gasrest kann auch einen großen Teil des vorhandenen Kohlendioxyds enthalten. Zu dessen genauerer Ermittlung saugt man das zu untersuchende Gas nach Urban (l. c. S. 31) durch Waschflaschen, welche mit durch Schwefelsäure angesäuerter Kaliumbichromatlösung gefüllt sind. Schwefeldioxyd wird hier oxydiert und zurückgehalten, Kohlendioxyd und Luft entweichen, werden durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und das Kohlendioxyd in einem gewogenen Kaliapparat oder Natronkalkrohr absorbiert.

Bei verflüssigter schwefliger Säure, welche in der Nahrungsmittelindustrie, z. B. der Saturation von Zuckersäften, Anwendung findet, wird eine qualitative Untersuchung auf Arsen zuweilen gefordert. Nach Urban kocht man den Verdunstungsrückstand mit Schwefelsäure, bis alles Schwefeldioxyd vertrieben ist, und prüft die Flüssigkeit im Marshschen Apparat.

Zur direkten Gehaltsbestimmung füllt man eine Bunte-Bürette (S. 309) oder abgeänderte Winklersche Bürette (S. 987) mit dem zu untersuchenden Gase, läßt eine gemessene Menge $n/_{10}$-Jodlösung eintreten, schüttelt bis zur vollständigen Oxydation, läßt den Inhalt in einem Erlenmeyer-Kolben laufen, spült mehrmals mit destilliertem Wasser nach und titriert den Überschuß an Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurück. 1 ccm $n/_{10}$-Jodlösung entspricht 1,0946 ccm trockenem SO_2 bei 0° und 760 mm.

b) Verflüssigtes Ammoniak.

Als Verunreinigungen kommen nach Lange und Hertz (Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 224; 1897) im verflüssigten Ammoniak gelöst vor: Wasser, Pyridin und seine Homologen, Benzol, Acetonitril, Äthylalkohol, Naphthalin, Ammoncarbonat, Methylamin und Pyrrol. Maschinenöl, vom Kompressor herrührend, ist mechanisch beigemischt. Zur Ermittlung des nach dem Verdunsten des Ammoniaks verbleibenden Rückstandes bedienen sich Lange und Hertz (l. c.) folgender einfachen Methode, welche in den meisten Fällen als einzige Wertbestimmungsmethode verwendet wird, da nur in seltenen Fällen die Zusammensetzung des Verdunstungsrückstandes ermittelt zu werden braucht. An ein Glasrohr von 30—40 mm lichter Weite ist ein enges, mindestens 1,1 ccm fassendes Rohr von etwa 5 mm lichter Weite angeschmolzen (Fig. 5). Das Rohr faßt im ganzen etwa 100 ccm, bis zu einer Marke 49 ccm ent-

spricht 33,3 g flüssigem Ammoniak; für den unteren engen Teil sind 1,1 ccm in 15 Teile geteilt, so daß jeder Teil 0,2% anzeigt. Hierbei ist das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniak bei — 38° mit 0,68 und das des Rückstandes mit 0,9 berücksichtigt. Um dem Ganzen eine handliche Form zu geben, ist unten ein Stück Glasstab angeschmolzen, damit man das Röhrchen auf einen Holzfuß oder in die Ventilkappe der Flasche aufsetzen kann.

Zur Probeentnahme legt man die Flasche horizontal und schraubt an das Ventil ein Stahlröhrchen an. Man öffnet nun das Ventil, läßt flüssiges Ammoniak in das Glas bis zur Marke laufen, was in ca. 1 Minute geschehen sein soll. Das Probeglas wird nun mit einem mit einer Kerbe versehenen Korkstopfen verschlossen und der Inhalt der freiwilligen Verdunstung überlassen, welche nach etwa 3 Stunden beendet ist. Wenn die entstandene Eisschicht abgetaut ist und aus dem engen Rohr keine Gasblasen mehr aufsteigen, dann wird die Menge des Rückstandes am unteren Rohr abgelesen. Jeder Teilstrich zeigt 0,2% an. Die Methode gibt etwas zu hohe Resultate. Bei der Probenahme verdampft etwas Ammoniak, so daß die Verunreinigungen sich anreichern; des ferneren bleibt bei stark wasserhaltigem Ammoniak Ammoniak im Rückstande gelöst. Kompensiert werden diese Fehler zum Teil dadurch, daß beim Verdunsten des Ammoniaks ein Teil der Verunreinigungen verflüchtigt wird.



Fig. 5. Rückstandsbestimmungsröhrchen.

Ammoniak- und Pyridinbestimmung. Nach Urban (Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase S. 8) kann man nach Entnahme von flüssigem Ammoniak mittels der Pipette von Bunte und Eitner (S. 1016) eine direkte Bestimmung des Ammoniaks und des Pyridins vornehmen. An die mit flüssigem Ammoniak teilweise gefüllte Pipette schaltet man zwei mit Normalschwefelsäure gefüllte Peligotrohre (s. S. 777) und läßt nun durch Öffnung des Zwischenhahnes der Pipette Ammoniak durch die Vorlagen streichen, wo es von der im Überschuß angewendeten Schwefelsäure absorbiert wird. Um die letzten Reste des gasförmigen und im Rückstande gelösten Ammoniaks in die Vorlagen überzutreiben, leitet man gegen das Ende der Operation einen Luftstrom durch das System. Man bringt nun die Schwefelsäure auf 1000 ccm und bestimmt in einem aliquoten Teil Ammoniak und Pyridin. Man mißt zu diesem Zwecke so viel von der sauren Flüssigkeit ab, daß 1,7 bis 2 g Ammoniak zur Bestimmung kommen, verdünnt mit Wasser und titriert mit Normalnatronlauge und Methylorange, bis die Farbe eben rein gelb geworden ist. Die jetzt ca. 250 ccm betragende Flüssigkeitsmenge wird in einen Destillierkolben mit Kühler $^1/_2$ Stunde lang destilliert, wobei das abwärts geführte Ende des Kühlrohres in 30 ccm Wasser taucht. Sämtliches Pyridin und Acetonitril sowie etwas Ammoniak sind nun im Destillat (A). Man gibt zum Destillat einige Tropfen Phenolphthalein und titriert scharf mit $n/_1$-Salz-

säure das Ammoniak, wobei Pyridin sich völlig neutral gegen Phenolphthalein verhält. Nach vollständigem Erkalten des Destillierkolbens fügt man Lauge hinzu und destilliert das frei gemachte Ammoniak in vorgelegte Säure (S. 777). Der Überschuß der Säure wird zurücktitriert. Die jetzt verbrauchte Säure zuzüglich der bei der ersten Destillation angewendeten ergibt die Menge des Ammoniaks, wobei 1 ccm $n/_1$-Salzsäure = 0,01703 (log = 0,23121 — 2) g Ammoniak.

Zum ersten Destillat (A) werden nach genauer Neutralisation des Ammoniaks einige Tropfen einer $1\,^0/_0$igen Lösung von Patentblau (V. N.) superfein (empfohlen von Milbauer und Stanek, Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 215; 1904) zugefügt und mit $n/_5$-Salzsäure titriert, bis die Farbe von reinem Blau in grünes Blau umschlägt.

Nach Morton sowie Houghton (Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1294) läßt man das Ammoniak, Pyridin und Wasserdampf enthaltende Destillat Natriumhypobromitlösung (100 g NaOH, 100 ccm H_2O, 25 g Brom) passieren. Ammoniak wird sofort zersetzt, Pyridin geht unverändert über und wird in $n/_{10}$-H_2SO_4 aufgefangen. 1 ccm $n/_{10}$-H_2SO_4 entspricht 0,0079 (log = 0,89801 — 3) g Pyridin.

Milbauer und Stanek (l. c.) empfehlen für die Pyridinbestimmung folgenden Arbeitsgang. Die nach der Verdampfung des flüssigen Ammoniaks in Schwefelsäure erhaltene Lösung wird fast bis zur Trockne verdampft, in einen Scheidetrichter gebracht, eine genügende Menge frisch bereiteter Natriumbicarbonatlösung und ein gleiches Volum Äther zugefügt und im Schüttelapparate 10—15 Minuten geschüttelt. Nach dem Abgießen der Ätherschicht wird frischer Äther zugefügt und ebenso lange geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen der Pyridinbasen werden durch ein mit Äther befeuchtetes Filter filtriert, mit einigen Tropfen Patentblaulösung versetzt und mit einem Überschuß von $n/_{10}$-Schwefelsäure gründlich geschüttelt. Nach Zusatz von überschüssigem Chlornatrium wird mit $n/_{10}$-Natronlauge bis zum Eintritt der blauen Farbe zurücktitriert. Es empfiehlt sich, noch ein drittes Mal mit Äther auszuschütteln und sich durch Titration zu überzeugen, daß kein Pyridin mehr in der Lösung ist.

Über die Untersuchung des flüssigen Ammoniaks auf Bestandteile, welche von Säuren nicht absorbiert werden, hauptsächlich Sauerstoff und Stickstoff, vgl. man S. 1018.

Nach Richardson (Chem. Zentralbl. **1910**, II, 416) soll man von wasserfreiem flüssigen Ammoniak, das in der Kälteindustrie Verwendung findet, verlangen, daß es für 100 ccm NH_3 höchstens 0,1 ccm nicht flüchtigen Rückstand hinterlasse und daß auf 1 g Ammoniak nicht mehr als 0,12 ccm nicht absorbierbares Gas und nicht mehr als 0,6 ccm nicht verdichtbares Gas in dem über dem flüssigen Ammoniak stehenden Gasgemisch vorhanden seien.

c) Verflüssigtes Chlor.

Im verflüssigten Chlor, welches fast ausschließlich aus Elektrolytchlor dargestellt wird, kommen als Verunreinigungen vor: Luft,

Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff, zuweilen auch Schmieröl.

Man füllt eine Bunte - Bürette oder besser eine abgeänderte Winklersche Bürette (S. 987) mit dem zu untersuchenden Chlorgase und ermittelt den Chlorgehalt nach der Kaliumjodidmethode (S. 985) oder der Arsenitmethode (S. 986) oder am raschesten nach der Quecksilbermethode (S. 988). Die Bestimmung von Chlorwasserstoff neben Chlor geschieht nach S. 981 oder S. 988, die von Kohlendioxyd neben Chlor nach S. 984. Sollen Chlor, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd nebeneinander bestimmt werden, dann absorbiert man das Chlor mit Quecksilber nach S. 988, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd mit Natronlauge nach S. 988, entleert die Bürette, trennt die Lauge vom Quecksilber und dem Kalomelschlamm, wäscht diesen und die Bürette mehrfach mit Wasser und titriert das Chlorion in den vereinigten Auszügen nach Volhard. 1 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung entspricht 2,224 ccm Chlorwasserstoffgas (bei 0° und 760 mm gemessen). Der in Kalilauge nicht absorbierte Gasrest wird am besten in den Apparaten von Treadwell oder Thiele und Deckert (S. 1018) in größerer Menge gesammelt und nach den Vorschriften der technischen Gasanalyse untersucht. Er besteht aus Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

d) **Kohlenoxychlorid** (Phosgen).

Über Gehaltsbestimmung von Phosgen vgl. S. 295.

In Abgasen bestimmt man Phosgen nach Delepine (Chem. Zentr.-Bl. **1920**, IV, 112) durch Durchleiten durch 10 ccm einer Lösung, die in 100 ccm 10 ccm $n/_1$-NaOH und 50 ccm Alkohol (95 %) enthält, dampft ein, bringt nach Zusatz von etwas Essigsäure zur Trockne, zerstört saures Salz durch Eindampfen mit etwas Wasser und titriert das Chlorion mit Silbernitrat und Kaliumchromat (vgl. S. 169).

Zur Bestimmung von freiem Chlor in Phosgen leitet man nach Delepine (l. c.) das Gas durch eine sehr verdünnte (0,1 %ige) Kaliumjodidlösung und ermittelt das ausgeschiedene Jod. Mit stärkeren Kaliumjodidlösungen reagiert auch chlorfreies Phosgen unter Jodausscheidung. Das in der Farbstoffindustrie verwendete Phosgen soll kein freies Chlor enthalten.

Salzsäure wird durch 12—14 stündige Reaktion von flüssigem Phosgen mit fein gepulvertem Mercuricyanid in einem evakuierten Gefäß und Übertreiben des gebildeten Cyanwasserstoffes durch trockene Luft in 2n-NaOH und Titration nach Denigès (s. Bd. II „Cyanverbindungen") ermittelt. Sorgfältigste Fernhaltung von Wasser ist erforderlich.

e) **Verflüssigtes Kohlendioxyd.**

Im verflüssigten Kohlendioxyd kommen Luft bzw. je nach der Darstellung wechselnde Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, ferner Kohlenoxyd, seltener Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und empyreumatische Stoffe vor. Die Prüfung auf die letztangeführten Stoffe sowie

auf Wasser und Schmiermaterial (Glycerin, Vaselin, Schmieröl) wird bei dem jetzt in den Handel gebrachten verflüssigten Kohlendioxyd nach Thomas (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 387; 1900) in den meisten Fällen unterbleiben können. Wird diese Probe auf Öl usw. doch auszuführen sein, dann läßt man aus der liegenden Flasche durch einen Beutel rasch Gas ausströmen, erzeugt somit festes Kohlendioxyd, das man, auf Filtrierpapier gebracht, verdunsten läßt, wobei Öl, Glycerin u. dgl. als Flecken zurückbleiben. Ergibt das verflüssigte Kohlendioxyd beim Verdunsten wässeriges Glycerin, so ist nach Teichmann (Komprimierte und verflüssigte Gase S. 143) Eisenbicarbonat nachweisbar, das dem Wasser, das mit dem betreffenden Kohlendioxyd imprägniert wird, einen unangenehmen Geschmack erteilt. Sehr verdünnte, angesäuerte Permanganatlösung sowie Jodlösung sollen beim Durchleiten des Kohlendioxyds nicht entfärbt werden. Eine Entfärbung würde auf Schwefeldioxyd oder empyreumatische Stoffe hindeuten. Letztere werden auch durch Bräunung von vorgelegter konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen.

Für die praktische Beurteilung der Güte einer flüssigen Kohlensäure des Handels genügt es meist vollständig, den Gehalt der Flüssigkeit an nicht durch Kalilauge absorbierbaren Gasen zu bestimmen. Eine Untersuchung auf die im Gasraume vorhandene Luft ist meist unnötig. Nur bei sehr genauen Untersuchungen einander sonst ganz gleicher Proben hat es einen Zweck, auch das im Gasraume befindliche Kohlendioxyd zu untersuchen. Für die Bestimmung des Luftgehaltes einer aus einer Flasche entnommenen Gasmenge genügt im allgemeinen je eine Untersuchung des im Gasraum vor und nach der Entnahme befindlichen Kohlendioxyds. Der Luftgehalt des entnommenen Gases berechnet man annähernd als arithmetisches Mittel aus den beiden Untersuchungen, wenn die Kohlensäure nach der Entnahme nicht ganz luftfrei geworden ist.

Für die Bestimmung des Luftgehaltes kann man natürlich jeden gasanalytischen Apparat anwenden. Lange (Chem. Ind. 23, 530; 1900) benutzt dazu eine von ihm mit O. Zahn hergestellte Abänderung der Winklerschen Gasbürette, die in Fig. 6 gezeigt und wie folgt beschrieben ist.

Das 100 ccm fassende Rohr *A* der Winklerschen Bürette hat oben eine 5 ccm fassende, in $^1/_{20}$ ccm geteilte Verjüngung. Es ist durch einen Schlauch mit dem Rohr *B* verbunden, eine Ablaßvorrichtung ist nicht vorhanden. Der auf das gebogene Rohr *e* geschobene Schlauch ist unten mit einem Glasrohr verbunden, welches in ein etwa 250 ccm fassendes, an dem Stativ befestigtes Fläschchen *D* gesteckt ist. Zur Füllung des Apparates wird in *B* so viel Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,297 gebracht, daß *A* und *B* mehr als zur Hälfte gefüllt sind. Dann wird der Stopfen mit dem Glasrohre *e* und dem Schlauch auf *B* aufgesetzt und auf den Ansatz über dem Hahn *b* ein Schlauch gezogen, durch den man so lange durchbläst, bis das Niveau in *A* unter den Hahn *a* gesunken ist. Nun wird dieser geschlossen. Das Rohr *B* ist mit Kalilauge gefüllt und wird nach Öffnen von *a* in solcher Höhe am Stativ fest-

gestellt, daß die gerade Durchbohrung von *a* vollständig mit Kalilauge gefüllt ist. Jetzt ist der Apparat zum Gebrauch fertig. Dreht man *a* um 90°, so kann man das zu untersuchende Gas einleiten; nach dem Schließen von *b* und der Umstellung von *a* fließt infolge der Absorption Kalilauge aus *D* nach *B* und *A*; nach Beendigung der Absorption und Öffnung von *b* fließt die Lauge wieder nach *D* zurück und das Niveau in *a* stellt sich selbständig wieder ein, worauf dann der Apparat für eine neue Untersuchung bereit ist. Man kann über 400 Analysen ausführen, ohne eine Umfüllung mit Kalilauge vorzunehmen.

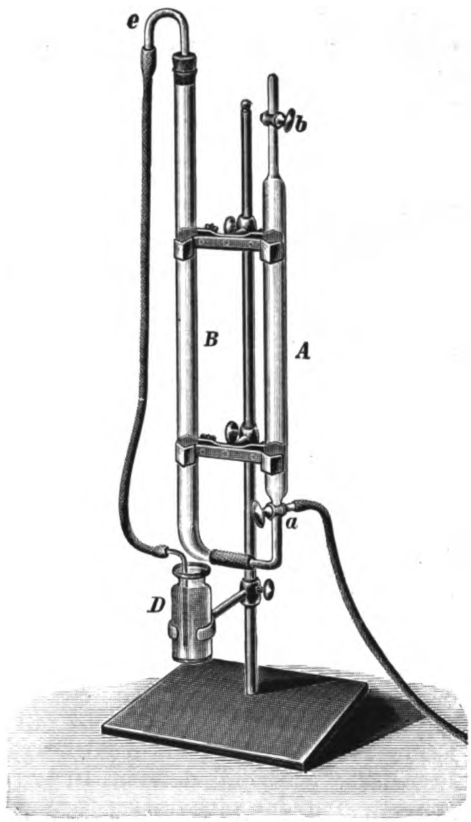


Fig. 6. Winkler-Langesche Gasbürette.

Die Untersuchung des Kohlendioxyds wird in folgender Weise ausgeführt. An die stehende Flasche wird ein mit Dichtung versehenes Anschlußstück fest angeschraubt und über dieses ein Schlauch gezogen. Man öffnet das Ventil der Flasche und reguliert so lange, bis man einen gleichmäßigen, nicht zu starken Kohlendioxydstrom erzielt hat (s. S. 1016). Dann verbindet man den Schlauch mit dem Hahn *a*, der so gestellt ist, daß das Kohlendioxyd in *A* eintritt; durch den offenen Hahn *b* entweicht die Luft. Nach einer Minute ist das Rohr *A* mit Kohlendioxyd gefüllt; man kann auch so lange einleiten, bis man in der oberen Verjüngung von *A* die nadeligen Krystalle des Kaliumbicarbonats sieht. Dann wird *b* geschlossen, und nach Abnahme des Schlauches und dem dadurch bewirkten Druckausgleich mit der Luft wird *a* um 90° gedreht, so daß *A* und *B* miteinander kommunizieren. Die Kalilauge steigt sofort in *A* auf, und durch allmähliches Horizontalstellen bewirkt man eine raschere Absorption in *A*, ohne daß ein Vakuum eintritt. Zum Schluß bewegt man das Rohr auf und nieder, stellt es fest und schreitet zur Ablesung. Zu diesem Zwecke wird die Flasche *D* gehoben und ihr Niveau mit dem Niveau in *A* gleichgestellt. Es ist klar, daß man sich auch ein für allemal eine Korrektionstabelle aufstellen kann und dann

nur direkt abzulesen braucht, ohne jedesmal die Flasche *D* bewegen zu müssen. Zwei aufeinander folgende Proben sollen keine größeren Unterschiede als 0,05 Vol.-% ergeben. Da der obere Teil des Rohres *A* in $^1/_{20}$ ccm geteilt ist, so kann man bis auf $^1/_{100}$ ccm schätzen und mit dieser Genauigkeit die Volumprozente Luft ablesen.

Die Berechnung geschieht wie folgt. 1 kg Kohlendioxyd entspreche bei der Versuchstemperatur A Litern. Dann nehmen die berechneten G_1 kg mit k_1 Volumprozenten Kohlendioxyd einen Raum von $G_1 \cdot A \cdot 0{,}01\, k_1$ ein; im ganzen sind vorhanden G kg oder GA Liter. Man findet also diese in der Gesamtmenge vorhandenen Volumprozente Kohlendioxyd nach folgendem Ansatz: $GA : 100 = (G_1 A \cdot 0{,}01\, k_1 + G_2 \cdot A \cdot 0{,}01\, k_2) : x$

$$x = \frac{G_1 k_1 + G_2 k_2}{G}$$

oder, was für die Berechnung bequemer ist: die Gesamtmenge der in der untersuchten Kohlensäure vorhandenen Luft ergibt sich aus der Gleichung

$$y = \frac{G_1 (100 - k_1) + G_2 (100 - k_2)}{G}.$$

Das heißt: Nachdem man die in der untersuchten Flasche vorhandenen Mengen flüssiger und gasförmiger Kohlensäure dem Gewicht nach berechnet hat, hat man die gefundenen Volumprozente Luft mit den entsprechenden Gewichten des flüssigen und gasförmigen Anteils zu multiplizieren und die erhaltenen Zahlen zu addieren. Durch Division der Summe durch das Nettogewicht der Flasche erhält man direkt, ohne Zwischenglieder berechnen zu müssen, den wahren Luftgehalt der gesamten Kohlensäure in Volumprozenten. Über eine andere Ermittlung der mittleren Gaszusammensetzung vgl. man Thiele und Deckert (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 737; 1907).

Werder (Chem.-Ztg. 30, 1021; 1906) benützt zur Analyse von flüssigem Kohlendioxyd einen Orsat-Apparat mit Meßrohr von 200 ccm Inhalt und 3 Absorptionspipetten, die eine mit Kalilauge für Absorption des Kohlendioxyds, die zweite mit alkalischer Pyrogallollösung zur Absorption des Sauerstoffs, die dritte mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zur Absorption von Kohlenoxyd gefüllt. Je nach der Menge der Fremdgase wird das Meßrohr 10—20 mal gefüllt, das CO_2 absorbieren gelassen und der nicht absorbierte Rest auf O_2 und CO untersucht.

Als Normen für die Beurteilung des flüssigen Kohlendioxyds des Handels schlägt Werder vor:

1. Der Geruch sei rein, weder brenzlich noch stechend. 2. Der Geschmack sei rein säuerlich. 3. Der Gehalt an CO_2 aus der liegenden Flasche genommen, sei mindestens 98%. 4. Der Gehalt an CO darf 0,5% nicht überschreiten. 5. Das Gas darf weder schweflige noch salpetrige Säure enthalten. 6. Nach $^1/_4$ stündigem Durchleiten durch 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuerter warmer $n/_{100}$-Permanganatlösung darf eine merkliche Entfärbung der letzteren nicht eintreten. 7. Das Gas darf nach $^1/_4$ stündigem Durchleiten durch 100 ccm, mit Salpetersäure angesäuerter $n/_{100}$-Silbernitratlösung in dieser keinen Niederschlag hervorrufen.

f) Verflüssigtes Stickoxydul.

Verflüssigtes Stickoxydul kommt nur in geringen Mengen hauptsächlich für medizinische Zwecke in den Handel. Die für diese Verwendung schädlichen Verunreinigungen wie Stickoxyd, Chlor, saure Gase und Ammoniak sollten bereits vor der Kompression durch Waschen mit Eisenvitriollösung, Kalilauge und schwacher Säure entfernt werden. Unschädliche Begleiter sind die Luftbestandteile, die in flüssigem Stickoxydul beträchtlich löslich sind. Über die Analyse von Stickoxydul vgl. man S. 819, über das Verhalten beim Erhitzen, beim Durchschlagen elektrischer Funken, beim Anprall kleiner Metallteile an die Behälterwand vgl. Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase, S. 150.

g) Verflüssigtes Ölgas.

Das verflüssigte Ölgas (Blaugas) soll möglichst wenig hochsiedende Kohlenwasserstoffe enthalten, die dadurch ermittelt werden, daß eine größere Menge des verflüssigten Gases abdunsten gelassen und der Rückstand durch franktionierte Destillation untersucht wird.

h) Verdichtetes Acetylen

(in Aceton) gelöst (s. Bd. II, Abschnitt „Calciumcarbid und Acetylen").

i) Flüssige Luft.

Aus dem Siedepunkte (vgl. den Abschnitt „Wärmemessung" S. 243 und D.R.P. 299 935 von Reineke, Chem. Apparatur 7, 136; 1920) kann ein Rückschluß auf die Zusammensetzung der flüssigen Luft gemacht werden. Nach Baly (Chem. Zentralbl. **1900**, II, 81) ergeben sich folgende Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phasen bei 760 mm und verschiedenen Siedepunkten in Prozenten Sauerstoff:

t^0	flüssige Phase	gasförmige Phase	t^0	flüssige Phase	gasförmige Phase
— 195,5°	0	0	— 187	77	52,5
— 195°	7,5	2	— 185	88	70
— 193°	32	12	— 183	96,5	90
— 191°	51,5	23	— 182	100	100
— 189°	65,5	37,5			

k) Komprimierter Wasserstoff.

Als wesentliche Verunreinigung des durch Elektrolyse erzeugten Wasserstoffs sind Sauerstoff (zulässiger Maximalgehalt 2 Vol.-%) und Stickstoff anzusehen, auf anderem Wege dargestellter Wasserstoff kann Arsenwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Eisenpentacarbonyl ($Fe(CO)_5$) enthalten. Im ungereinigten Elektrolytwasserstoff können neben Luft auch Chlor und seltener Chlorwasserstoff enthalten sein. Zur qualitativen Prüfung auf Arsenwasserstoff leitet man nach Reckleben und Lockemann (Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 433; 1908 und

Zeitschr. f. anal. Chem. 47, 126; 1908) den zu untersuchenden Wasserstoff durch 5—10%ige Silbernitratlösung. Bei Anwesenheit von Arsenwasserstoff tritt Schwärzung durch Ausscheiden von metallischem Silber ein, in der Lösung kann das Arsen mit Ammoniak als arsenigsaures Silber nachgewiesen werden.

Die Wasserstoff- sowie die Sauerstoffbestimmung werden nach den Vorschriften der technischen Gasanalyse (s. d.) ausgeführt.

Eisencarbonyl bestimmt Moser (Zeitschr. f. anorg. Chem. 110, 136; 1920) durch Überleiten des Wasserstoffs durch ein auf 300° erhitztes, mit Quarzstücken gefülltes Quarzrohr. Hierdurch wird der größte Teil des Eisencarbonyls in Eisen und Kohlenoxyd gespalten. Der Rest wird durch hintergeschaltete konzentrierte Schwefelsäure zerlegt und das aus beiden Spaltungsreaktionen gebildete Kohlenoxyd durch Jodpentoxyd (s. S. 293) zu Kohlendioxyd oxydiert, das in titrierter Barythydratlösung aufgefangen wird.

Über einen Apparat zur fortlaufenden Messung geringer Sauerstoffmengen im Wasserstoff vgl. D.R.P. 303986 der Bad. Anilin- und Sodafabrik und D.R.P. 313 858 von Naumann. Auf der hohen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs sind die Apparate von Holm und Kutzbach (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 130; 1905), Koepsch (ebenda 3, 377; 1908), sowie von Siemens und Halske (vgl. Moeller, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern) aufgebaut. Zur Messung der Steigkraft technischen Wasserstoffs wird die Dichtebestimmung entweder mit der Wasserstoffwage oder dem Apparat von Schilling (Bd. III, Abschnitt „Gasfabrikation") vorgenommen.

l) Komprimierter Sauerstoff.

Je nach seiner Darstellung enthält der komprimierte Sauerstoff des Handels Wasserstoff (zulässiger Maximalgehalt 4 Vol.-%), Kohlendioxyd, Stickstoff und Argon. Die Analyse erfolgt in den Apparaten und nach den Vorschriften der „technischen Gasanalyse" (s. d.). Einen Apparat zur Analyse hochprozentigen Sauerstoffs beschreibt Murschhauser (Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 2503; 1908). Wasserstoffgehalte können durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes ermittelt werden (vgl. Mohr, Journ. f. prakt. Chem. 82, 540; 1911).

m) Komprimierter Stickstoff.

Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Sauerstoff und zuweilen Spuren von Kohlendioxyd. Die Analyse erfolgt nach den Vorschriften der „Technischen Gasanalyse". Zur Sauerstoffbestimmung werden Gasmeßbüretten mit oben verengtem Teil verwendet, die eine genaue Ablesung des verminderten Volumens ermöglichen.

5. Reinigung der Gase für den Laboratoriumsgebrauch.

(vgl. hierzu Moser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 110, 125; 1920, s. a. Moser, Reinigung der Gase für den Laboratoriumsgebrauch, Verlag Enke, Stuttgart).

Kalisalze.

Von

Dr. L. Tietjens, Berlin.

I. Allgemeines über die Bestimmung des Kalis.

Von den beiden bislang wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Kalis, der Platin- und Perchloratmethode, hat nur noch letztere infolge des Weltkrieges mit seiner märchenhaften Preissteigerung für Platin Bedeutung und deshalb auch allgemeine Verwendung gefunden. Die Platinmethode sei deshalb hier nur kurz gekennzeichnet und für eine ausführliche Beschreibung auf frühere Auflagen dieses Werks verwiesen. Neben diesen beiden Methoden sind einige maßanalytische — sog. Schnellmethoden — als besonders geeignet für Betriebsanalysen in letzter Zeit in Bergwerks- und Fabrikslaboratorien eingeführt.

A. Bei der Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid nach der abgekürzten Freseniusschen Methode ist der größte Wert auf eine reine Platinchloridlösung zu legen. Sie soll namentlich frei sein von Platinchlorür und Stickoxydverbindungen und möglichst wenig freie Salzsäure enthalten. Auch ist darauf zu achten, daß die Platinchloridlösung nicht infolge unreiner Reagenzien, durch Schwefelsäure und — bei mangelhaftem Auswaschen des wiedergewonnenen Platins aus den Platinresten — durch Kaliumplatinchlorid verunreinigt ist.

Zum Auswaschen des Kaliumplatinchloridniederschlages ist möglichst hochprozentiger Alkohol zu verwenden, da erstens Kaliumplatinchlorid in absolutem Alkohol etwa wie 1 : 40000, in 80%igem Alkohol dagegen etwa wie 1 : 25000 löslich ist, und zweitens die in Frage kommenden Platinkomplexsalze des Natriums, Calciums und Magnesiums in absolutem Alkohol mindestens ebenso leicht — das Natriumsalz sogar bedeutend leichter — als in schwächerem Alkohol löslich sind. — Das Sammeln der Niederschläge geschieht entweder auf Papierfiltern oder in Goochschen Tiegeln. Bei Anwendung von Filtern bevorzugt man solche, welche bei genügender Undurchlässigkeit für Niederschläge ein rasches Filtrieren ermöglichen. Einige unverkennbare Vorzüge der Gooch-Tiegel gegenüber Papierfiltern haben viele Chemiker, die jahrelang mit letzteren gearbeitet hatten, ausschließlich zur Benutzung von Gooch-Tiegeln veranlaßt. Zur Beschleunigung des Filtrierens wendet

man allgemein eine Saugvorrichtung an. An Stelle einer Spritzflasche benutzt man zum Auswaschen, namentlich wenn täglich eine große Anzahl von Kalibestimmungen anzufertigen ist, mit Vorteil eine 10 l haltende Standflasche, am Boden mit Tubus versehen, aus welcher aus einer Höhe von etwa 60 cm oberhalb des Arbeitstisches mittels durchbohrten Korks, Glasrohrs, Gummischlauchs mit Quetschhahn und Glasspitze Alkohol zum Spritzen auf die Kaliumplatinchloridniederschläge zugeführt wird.

B. Die zweite in der Kaliindustrie fast ausschließlich gebräuchliche Bestimmungsweise des Kalis, die Perchloratmethode, bietet den großen Vorteil gegenüber der Platinmethode, daß sie eine leichtere Behandlung der Sulfate zuläßt. Die Perchlorate des Natriums, Calciums, Magnesiums und auch namentlich des Bariums sind in Alkohol löslich, so daß beim Ausfällen der Schwefelsäure in den Sulfatsalzen ein kleiner Überschuß von Bariumchlorid nichts schadet. Bei der Platinmethode hingegen ist auch ein geringer Überschuß von Bariumchlorid streng zu vermeiden, da Bariumplatinchlorid durch Alkohol zersetzt wird.

Das Kaliumperchlorat läßt sich infolge seiner körnigen Beschaffenheit leicht auswaschen und leicht filtrieren; auch ist ein sehr weites Eindampfen der Niederschläge, was bei der Platinmethode zu unrichtigen Zahlen Veranlassung geben kann, nicht von irgendwelchem Nachteil, sondern durchaus geboten, um eine vollständige Umsetzung der Chloride zu Perchloraten herbeizuführen. Das Sammeln des Niederschlages geschieht wie bei der Platinmethode angegeben.

Eine Prüfung der Überchlorsäure auf Reinheit geschieht mit Bariumchlorid und 96%igem Alkohol, und zwar soll weder mit Bariumchlorid einerseits, noch durch Zusatz von 10 ccm Alkohol andererseits eine Trübung entstehen. Die im Handel käufliche Überchlorsäure hat im allgemeinen eine Dichte von 1,125 und enthält etwa 20% $HClO_4$. Eine geringe Verunreinigung mit $BaCl_2$ bzw. $Ba(ClO_4)_2$ verursacht keinen Fehler.

C. Aus der großen Zahl der übrigen in Vorschlag gebrachten Bestimmungsformen des Kalis seien nur die in der Technik infolge schneller Ausführung bei genügender Genauigkeit wirklich brauchbaren hervorgehoben. Przibylla (Kali **1908**, 401; **1912**, 473 und Kaliforschungsanstalt **1920**, XVI) hat eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Kalis mittels Natriumbitartrat ausgearbeitet, bei der eine Lösung von Kalisalz (etwa 1 g KCl enthaltend) mit einem Überschuß genau eingestellter Natriumbitartrat-Lösung ($^2/_{10}$ n) versetzt, und der Überschuß mit Natronlauge ($^1/_{10}$ n) unter Verwendung von Phenolphthalein oder besser, zumal bei Gegenwart größerer Magnesiumsalzmengen mit Rosolsäure als Indicator zurücktitriert wird. Da aber diese Arbeitsweise für jede zu untersuchende Gruppe von Kalisalzen wesentliche Änderungen und eine große Anzahl von Tabellen erfordert, deren Beschreibung über die Grenzen dieses Werkes hinausgehen würde, so sei auf die obigen mit großem Fleiß bearbeiteten Abhandlungen hingewiesen. Eine von Crotogino (Kali **1914**, 332) angegebene Methode zur Kalischätzung beruht auf der

Ausfällung einer genügend starken Kalisalzlösung durch Überschlorsäure oder Natriumperchlorat, indem als Endpunkt der Reaktion nicht der theoretische, sondern ein empirischer benutzt wird, der einem bestimmten Überschuß an Perchlorat entspricht und leichter zu erkennen ist. Zur Bestimmung werden 5,2 g der Probe in einem Meßröhrchen abgemessen. (Da der Fehler beim Abmessen innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Methode bleibt, kann man so das zeitraubende Abwägen vermeiden.) Dann wird der Inhalt in ein gewöhnliches Reagensrohr von etwa 40 ccm Inhalt geschüttet und mit $^1/_3$ Wasser tüchtig geschüttelt. Nach Klären der Flüssigkeit wird empirisch eingestellte Natriumperchloratlösung (2100 g techn. $NaClO_4$ in 2110 ccm Wasser = 39° B oder 37° S, Einstellung durch Titration bekannter Proben und entsprechende Anreicherung oder Verdünnung je nach Durchschnittsfehler) aus einer Bürette tropfenweise zugegeben, 1—2 ccm Wasser zugesetzt, geschüttelt und geklärt; weiterer Zusatz an Natriumperchlorat, bis der Niederschlag schwach ausfällt und der letzte Tropfen deutlich ohne Verhüllung untersinkt. Prozentgehalt an KCl ergibt sich durch Multiplikation der verbrauchten ccm $NaClO_4$-Lösung mit 5.

Im Gegensatz zu dieser Schnellmethode, die nur eine annähernde rasche Abschätzung für Rohsalz gestattet, gibt Crotogino eine zweite an, die auch für konzentrierte Salze (bei einer durchschnittlichen Abweichung von 0,23% vom wahren Gehalt) brauchbar sein soll. Er verringert hier die Löslichkeit von Kaliumperchlorat in Wasser durch erheblichen Überschuß von Natriumperchlorat bis zur Vernachlässigungsmöglichkeit. Zu dieser Bestimmung werden 3,395 g abgewogen, im 50 ccm Kolben mit kaltem Wasser geschüttelt, genau aufgefüllt, filtriert und 5 ccm — wobei zur Vermeidung größerer Fehler eine enghalsige Pipette zu benutzen ist — in Kalischälchen pipettiert. Nach Zusatz von 4 ccm Natriumperchlorat (39° Be oder 37° S) schwenkt man, filtriert durch gewogenes Filter (mit Luftpumpe), wäscht mit Alkohol nach, trocknet bei 135° und wiegt Filter mit Niederschlag. 0,01 g Kaliumperchlorat entspricht 1% K_2O. Bestimmungsdauer 15 Minuten.

A. Salze der deutschen Kali-Industrie.

Probenahme (vgl. S. 8). Vor der chemischen Untersuchung der natürlichen und fabrikatorischen Produkte der Kaliindustrie muß der größte Wert auf eine absolute Gleichmäßigkeit des zur Untersuchung kommenden Probeguts gelegt werden. Nach den Vorschriften des Kalisyndikats, vereinbart auf Grund der Beschlüsse der Handelskammer-Konferenz in Magdeburg vom 25. Sept. 1911, hat die Probenahme von Rohsalzen und Kalidüngesalzen in der Weise zu erfolgen, daß aus jedem Eisenbahnwagen mit einem vorschriftsmäßigen Probestecher bei Verpackung in Säcken aus jedem fünften Sack, bei loser Verladung an so viel verschiedenen Stellen Proben entnommen werden, daß auf je 5 dz mindestens 1 Stecherprobe entfällt. Bei der Probenahme von konzentrierten Kalisalzen ist so zu verfahren, daß mit einem vorschriftsmäßigen Probestecher bei Verpackung in Säcken aus jedem einzelnen

Durchschnittliche Zusammensetzung von Kalisalzen.

Nach Ermittlungen der Kaliforschungsanstalt.

Benennung der Salze In 100 Teilen sind enthalten:	Schwefelsaures Kali K_2SO_4	Chlorkalium KCl	Schwefelsaure Magnesia $MgSO_4$	Chlormagnesium $MgCl_2$	Chlornatrium $NaCl$	Schwefelsaurer Kalk (Gips) $CaSO_4$	Unlöslich in Wasser	Wasser H_2O	Entsprechender Gehalt an Kali K_2O	Garant. Mindestgehalt an Kali K_2O
A. Rohsalze. (Natürliche Bergprodukte.)										
Kainit	—	20,5	36,4	—	24,1	1,7	0,8	16,5	13,0	12,0
Hartsalz	—	20,5	20,8	2,3	46,3	1,8	2,6	5,7	13,0	12,0
Sylvinit	—	27,6	3,4	1,8	56,7	2,8	3,2	4,5	17,4	12,0
Carnallit	—	15,5	12,1	21,5	22,4	1,9	0,5	26,1	9,8	9,0
B. Konzentrierte Salze. (Fabrikate.)										
Schwefelsaures Kali 96%	97,2	0,3	0,7	0,4	0,2	0,3	0,2	0,7	52,7	52,0
" " 90%	90,6	1,6	2,7	1,0	1,2	0,4	0,3	2,2	49,9	48,0
Schwefelsaure Kalimagnesia	50,4	—	28,0	—	3,5	3,4	7,6	7,1	27,2	26,0
Chlorkalium 90–95%	—	91,7	0,2	0,2	7,1	—	0,2	0,6	57,8	57,0
" 80–85%	—	83,5	0,4	0,3	14,5	—	0,2	1,1	52,6	50,0
Kalidüngesalz, mind. 20% Kali	—	33,3	12,0	4,2	40,2	2,1	4,0	4,2	20,9	20,0
" " 30% "	—	48,6	10,2	4,2	26,2	2,2	3,5	5,1	30,7	30,0
" " 40% "	—	64,1	5,5	1,1	21,2	2,4	3,1	2,6	40,4	40,0

Sack, oder bei loser Verladung aus jeder Karre oder Trage oder jedem zum Tragen benutzten Sack ein gleich großes Muster entnommen wird. Der gefüllte Probestecher ist in einen gereinigten trockenen Behälter zu entleeren. Das so gewonnene Gesamtmuster einer Partie ist innig zu mischen und auf einem reinen Tisch auszubreiten; alsdann sind der Mischung mit einem Löffel von möglichst vielen Stellen Teilmuster zu entnehmen. Die so erhaltene Teilmustermenge — als Durchschnitt des Gesamtmusters — ist in einer trockenen Reibschale oder Mühle möglichst fein zu zerkleinern oder zu mahlen, derart, daß beim Absieben durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite kein Rückstand verbleibt. Schwer zu zerkleinernde Stücke dürfen auf keinen Fall zurückgelassen oder verworfen werden. Das zerriebene oder gemahlene Material ist nochmals zu mischen und bildet dann das fertige Probegut. Hiervon ist dann eine Anzahl trockengehaltener Gläser zu füllen, zu verkorken und zu versiegeln.

Bei der Untersuchung der Rohsalze empfiehlt es sich, eine möglichst große Probe in Arbeit zu nehmen.

Kalibestimmung nach der Perchloratmethode. Um ein jedesmaliges Berechnen des Prozentgehaltes aus dem Gewichte des Niederschlages zu vermeiden, wägt man solche Gewichtsmengen der zu untersuchenden Salze ab, die ein Vielfaches der Umrechnungsfaktoren darstellen. Für die Perchloratmethode würde die vorteilhafteste Einwage $8{,}5\ g = 25 \times K_2O : 2KClO_4$ oder ein Mehrfaches davon betragen.

Der Gang der Untersuchung der Kalirohsalze auf Kali ist folgender: $4 \times 8{,}5\,g = 34{,}0\,g$[1]) Rohsalz werden mit etwa 300 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm konzentrierter Salzsäure[2]) in einem 500 ccm-Kolben kochend gelöst und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm der Lösung bzw. des Filtrats werden im 200 ccm-Kolben mit Bariumchlorid, wie auf S. 1030 ausführlich beschrieben ist, ausgefällt. Hierbei ist ein geringer Überschuß von Bariumchlorid für die Genauigkeit des Resultates ohne nachteiligen Einfluß, da Bariumchlorid durch Überchlorsäure in Bariumperchlorat übergeführt wird, und letzteres in Alkohol leicht löslich ist. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes füllt man bis zur Marke auf und filtriert durch ein gehärtetes, ungenäßtes Faltenfilter von etwa 18 cm Durchmesser. Vom Filtrat werden 20 ccm (= 0,34 g Substanz) in einer flachen, dunkelblau glasierten Porzellanschale vom 10 ccm Durchmesser mit etwa 5 ccm Überchlorsäure auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist, und sich weiße Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Den Abdampfrückstand übergießt man nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm 96%igem Alkohol und zerreibt sorgfältig. Nach kurzem Absitzenlassen filtriert man die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch ein Filter[3]) oder durch einen Goochschen Tiegel. Man wiederholt das Zerreiben des Kaliumperchlorats noch zweimal, jedoch nicht mit reinem 96%igem Alkohol, sondern mit solchem, dem 0,2%[4]) Überchlorsäure zugesetzt sind. Den Rückstand spült man dann aufs Filter bzw. in den Tiegel und wäscht mit Überchlorsäurealkohol nach. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure das Filter und den darauf befindlichen Niederschlag mit möglichst wenig reinem 96%igem Alkohol ab, trocknet bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz — wozu in der Regel 20 Minuten genügen — und wägt.

1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1% Kali. Analysenspielraum: 0,3%.

Bestimmung des Chlormagnesiums (Zeitschr. f. anal. Chemie 18, 438; 1879). Bekanntlich ist das Chlormagnesium aus Carnallit leicht

---

[1]) Für gewöhnlich und wenn die Probe fein zerrieben ist, genügen 8,5 g zur Analyse. Man löst im 500 ccm-Kolben unter Zusatz von Salzsäure kochend und fällt die Schwefelsäure, wie unten beschrieben, aus. 20 ccm des Filtrates werden zum Eindampfen verwendet.

[2]) Es macht keinen Unterschied, ob die Rohsalze in reinem oder salzsäurehaltigem Wasser gelöst werden. Da aber der Lösung vor dem Ausfällen der Schwefelsäure doch Salzsäure zugesetzt werden muß, so liegt kein Grund vor, die Salzsäure erst nach dem Lösen zuzufügen.

[3]) Da einige Filtersorten nach dem Befeuchten mit Alkohol und nachherigem Trocknen an Gewicht zunehmen (2—5 mg das Filter), so ist zu empfehlen, mit Alkohol durchfeuchtete Filter zu trocknen und zu wägen.

[4]) Käufliche Überchlorsäure von 1,125 spez. Gew. enthält 20% $HClO_4$. Zu 1 l Alkohol sind demnach 10 ccm Überchlorsäure hinzuzusetzen. Nach Davis (Journal of Agricultural Science, Vol. V, Part. I.) lösen 50 ccm reinen (96%) Alkohols 7 mg $KClO_4$, mit Überchlorsäure versetzter nur 1 mg. Davis empfiehlt an Stelle von überchlorsäurehaltigem Alkohol solchen zu nehmen, der mit $KClO_4$ gesättigt ist. Der damit erreichte Vorteil ist, daß man mit 100—200 ccm Alkohol auswaschen kann, ohne befürchten zu müssen, mehr als 1 mg $KClO_4$ in Lösung zu bringen.

mit Alkohol auszuziehen. Hieraus ist ein einfaches Verfahren zur Unterscheidung der nichtcarnallitischen Rohsalze und Carnallitsalze begründet:

10 g des feinzerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm $96\,^0/_0$igem Alkohol 10 Minuten lang tüchtig geschüttelt und 10 oder 20 ccm des alkoholischen Filtrats mit $n/_{10}$-Silberlösung titriert. Diejenigen Salze, welche mehr als $8\,^0/_0$ in Alkohol lösliches Chlor enthalten, werden den Carnallitsalzen, die mit 8 und weniger $^0/_0$ den nichtcarnallitischen Rohsalzen zugerechnet.

Bestimmung des Gesamtmagnesiums. Eine sehr genaue, von Precht (Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 438; 1879) in die Praxis eingeführte Bestimmungsweise von Magnesiumsalzen (auch im Kieserit) ist die folgende: 10 g fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa bis zu 2 Dritteln mit Wasser gefüllten 500 ccm-Kolben nicht unter 1 Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 50 bis 60 ccm doppelt Normalkalilauge und bei hohem Kalkgehalt mit 20 ccm einer Lösung (1 : 10) von neutralem Kaliumoxalat versetzt, der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit nach $^1/_4$ Stunde filtriert. 50 ccm des Filtrats werden sodann mit $n/_{10}$-Salzsäure titriert. Zu dem gefundenen Gehalt an Magnesiumsulfat sind $0{,}2\,^0/_0$ hinzuzurechnen.

Vollständige Analyse der Rohsalze.

Man löst 100 g Salz unter Kochen in etwa 800 ccm Wasser, filtriert die Lösung, wäscht aus und füllt das Filtrat zu 1 l auf. Ein Teil der Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Schwefelsäure und ein anderer zur Kalk- und Magnesiabestimmung benutzt. Behufs Bestimmung der Alkalien fällt man aus 100 ccm der vorhandenen Lösung (= 10 g Substanz), nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, die Schwefelsäure mit Bariumchlorid in einem 500 ccm-Kolben vollständig aus. Von der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit werden 50 ccm (= 1 g Substanz) zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen, und darauf wird das Chlormagnesium durch Glühen mittels Oxalsäure zerlegt. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit wenig Ammoniumcarbonat, um den gebildeten Ätzkalk in Calciumcarbonat überzuführen. Die von Kalk und Magnesia vollständig befreiten Chloralkalien werden gewogen. Das in ihnen enthaltene Chlorkalium wird mit Überchlorsäure bestimmt. Nach Abzug dieser Menge von den Gesamtchloralkalien ergibt sich der Gehalt an Chlornatrium. Der Gehalt an Chlormagnesium wird, wie bereits beschrieben, bestimmt. Die in Wasser unlöslichen Bestandteile der Rohsalze werden in der Weise bestimmt, daß 10 g Salz mit heißem Wasser behandelt und die ungelöst bleibenden Stoffe auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen werden. Zur Wasserbestimmung werden 10 g im Platintiegel mit einer gewogenen Schicht ausgeglühten Bleioxyds bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 10 Minuten über kleiner Flamme bei dunkler Rotglut erhitzt. Der Glühverlust gibt den Wassergehalt an; oder man glüht 10 g, bestimmt den Gewichts-

verlust, löst die geglühte Masse in Wasser und titriert den Chlorgehalt, um zu bestimmen, wieviel Chlormagnesium beim Glühen zersetzt wurde. Die Differenz des Chlorgehaltes in der ungeglühten und geglühten Probe wird unter Berücksichtigung der Aufnahme an Sauerstoff von dem Glühverlust in Abzug gebracht; der Rest ist Wasser.

Die Berechnung der Salze wird in der Weise ausgeführt, daß von dem Gesamt-Magnesium-Gehalt der dem Chlormagnesium-Gehalt entsprechende in Abzug gebracht wird. Der Rest wird als Magnesiumsulfat berechnet. Der etwa verbleibende Überschuß an Schwefelsäure wird nach Abzug der an Calcium gebundenen Menge als K_2SO_4 angegeben. Letzteres (als K_2O umgerechnet) vom Kaligehalt abgezogen, ergibt den Gehalt an KCl. Chlornatrium wird, wenn nicht direkt bestimmt, aus der Differenz berechnet. Handelt es sich um die Untersuchung und Erkennung komplizierter Salzgemische, so führt eine Bestimmung der einzelnen Bestandteile ohne weiteres nicht zum Ziel. In einem solchen Falle ist zunächst das in Alkohol lösliche Chlormagnesium (s. S. 1034) zu ermitteln und hieraus der Gehalt an Carnallit zu berechnen. Ferner ist eine Trennung nach dem spez. Gewicht vorzunehmen, welche nach der bekannten Schwimmethode mittels Bromoform ausgeführt wird. Werden nun in den nach verschiedenem spez. Gewicht gesonderten Salzpartien die einzelnen Bestandteile ermittelt, so ist es möglich, hieraus die Zusammensetzung des Gemisches nach den verschiedenen Salzen zu berechnen. Die Trennung nach dem spez. Gewicht wird derartig ausgeführt, daß das Salzgemisch in ziemlich feinzerriebenem Zustande mit einer so gewählten Mischung von Benzol und Bromoform übergossen wird, daß die ganze Masse am Boden des Gefäßes liegen bleibt. Beim stufenweisen Steigern des spez. Gewichtes steigen die leichteren Partien in die Höhe und können abgeschöpft werden.

Beispiele zur Umrechnung der Analysenergebnisse.

Analysenergebnis:

10,1% K_2O		16,0% KCl	
12,7% MgO (gesamt)	Carnallit	20,4% $MgCl_2$	59,6% Carnallit
20,4% $MgCl_2$		23,2% H_2O	24,0% Steinsalz
37,4% Cl (gesamt)	=	24,0% NaCl	= 13,8% Kieserit
8,0% SO_3	Kieserit	12,0% $MgSO_4$	2,6% Ton, Anhydrit usw.
25,0% H_2O		1,8% H_2O	
2,6% Unlösliches		2,6% Unlösl.	

Folgende Analyse zeigt die Berechnung eines hochprozentigen Carnallits:

Analysenergebnis:

16,1% K_2O		25,5% KCl	
13,8% MgO (gesamt)	Carnallit	32,4% $MgCl_2$	94,7% Carnallit
32,4% $MgCl_2$		36,8% H_2O	4,8% Steinsalz
39,2% Cl (gesamt)	=	4,8% NaCl	= 0,4% Kieserit
0,2% SO_3	Kieserit	0,3% $MgSO_4$	0,1% Ton, Anhydrit usw.
0,1% Unlösliches		0,1% H_2O	
36,9% H_2O		0,1% Unlösl.	

Für die Berechnung eines Kainits dient folgende Analyse:

Analysenergebnis:

12,7 % K_2O		19,2 % KCl		
0,75 % CaO	Kainit	31,0 % $MgSO_4$		
10,9 % MgO (gesamt)		13,9 % H_2O		64,1 % Kainit
1,1 % $MgCl_2$	=	0,9 % KCl		3,3 % Carnallit
28,5 % Cl (gesamt)		1,1 % $MgCl_2$		29,8 % Steinsalz
21,6 % SO_3	Carnallit	1,3 % H_2O	=	1,8 % Anhydrit
1,0 % Unlösliches		29,8 % NaCl		1,0 % Ton, Sand usw.
15,2 % H_2O		1,8 % $CaSO_4$		
		1,0 % Unlösl.		

Als Beispiel für ein Hartsalz sei noch folgende Zusammensetzung angeführt:

15,35 % K_2O		24,3 % KCl		24,3 % Sylvin
6,95 % MgO (gesamt)	Kieserit	20,7 % $MgSO_4$		23,8 % Kieserit
1,9 % CaO		3,1 % H_2O		4,6 % Anhydrit
39,8 % Cl (gesamt)	=	4,6 % $CaSO_4$	=	46,5 % Steinsalz
16,5 % SO_3		46,5 % NaCl		0,5 % Ton usw.
0,5 % Unlösliches		0,5 % Unlösl.		0,3 % Feuchtigkeit
3,4 % H_2O		0,3 % Feuchtigkeit		

B. Zwischenprodukte der Fabrikation.

Die Untersuchung der bei der Verarbeitung der Rohsalze auf konzentrierte Kalisalze auftretenden Zwischenprodukte, Laugen, Rückstände etc. wird analog den für die Analyse der Rohsalze gegebenen Vorschriften vorgenommen.

C. Fabrikationsprodukte.

1. Chlorkalium.

8,5 g der feinzerriebenen Probe werden unter Zusatz einiger ccm salzsäurehaltiger Bariumchloridlösung (122 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure zu 1000 ccm aufgefüllt) zu 500 ccm aufgelöst. 20 ccm (= 0,34 g Salz) des Filtrats werden mit der $1^1/_2$fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand, wie bei „Rohsalze" angegeben, behandelt. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 % Kali. Analysenspielraum: 0,2 % K_2O.

Bestimmung des Chlornatriums in hochprozentigem Chlorkalium. Die hier folgende Bestimmungsmethode des Chlornatriums ist nur bei der Untersuchung von 95—99 %igem Chlorkalium zu verwenden. Sie ist eine Abänderung der von Röttger und Precht (Ber. 18, 2076; 1885) empfohlenen Methode und beruht auf der höheren Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol gegenüber dem Chlorkalium Die Löslichkeitsverhältnisse sind die folgenden:

Bei 15° lösen sich in 100 Teilen Alkohol von

	90	92,5	95 Gew.-%
an Chlornatrium	0,345	0,223	0,146 Tl.
„ Chlorkalium	0,073	0,043	0,028 „

Nach der Röttger-Prechtschen Methode werden 20 g des feinzerriebenen Chlorkaliums in einem 110 ccm-Kolben mit etwa 80 ccm 90%igem Alkohol 1/2 Stunde lang tüchtig geschüttelt. Zur Ausfällung der vorhandenen Magnesiumsalze wird 1/2 ccm einer 10%igen Kaliumcarbonatlösung zugesetzt, nochmals tüchtig geschüttelt und mit 90%igem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm (= 10 g Salz) der Lösung werden in einer Platinschale bis zur Trockne eingedampft, schwach geglüht, gewogen und durch Bestimmung des Chlorkaliums im Rückstand der Chlornatriumgehalt im ursprünglichen Salz indirekt festgestellt.

Um ein längeres Schütteln des Salzes mit 90%igem Alkohol zu umgehen und gleichzeitig ein leichtes Lösen des Chlornatriums zu bewirken, verfährt man nach Tietjens (Methode hier erstmalig veröffentlicht) folgendermaßen:

12,5 g Chlorkalium werden in einem 255 ccm-Kolben mit 25 ccm Wasser, welche etwa 90 mg Kaliumcarbonat[1]) gelöst enthalten, kochend gelöst. Der heißen Lösung wird nun unter Umschwenken absoluter Alkohol zugesetzt, bis zur Marke aufgefüllt und tüchtig etwa 1 Minute geschüttelt. Von dem filtrierten Inhalt werden 100 ccm (= 5 g Salz) nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (zur Neutralisation des gelösten Kaliumcarbonats) in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird schwach geglüht und gewogen. In diesem Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium wird entweder das Chlorkalium in bekannter Weise mittels Überchlorsäure bestimmt und aus der Differenz das Chlornatrium berechnet, oder durch Titration mit $n/_{10}$-Silberlösung der Chlorgehalt festgestellt, woraus der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium leicht zu berechnen ist.

Bestimmung von Magnesiumsalzen bzw. Chlormagnesium im Chlorkalium. Zur Feststellung des Gehaltes an Magnesiumsalzen bzw. Chlormagnesium im Chlorkalium werden 25 g Salz in einem 500 ccm-Kolben aufgelöst und mit 10 ccm doppelt Normalkalilauge versetzt. Nachdem der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt und die Flüssigkeit filtriert ist, titriert man 50 ccm des Filtrats mit $n/_{10}$-Salzsäure. Die in Lösung bleibenden Calciumverbindungen beeinflussen das Resultat nicht.

Auch die Fällung der Magnesiumsalze mittels Calciumsaccharats, wobei sich nicht Magnesiumsaccharat, sondern Magnesia bildet, kann, wie es auf dem Salzbergwerk Neustaßfurt geschieht, zur Gehaltsfeststellung benutzt werden. Man verfährt wie folgt:

[1]) Ein größerer Überschuß von Kaliumcarbonat kann ein teilweises Wiederausscheiden des gelösten Chlornatriums zur Folge haben.

25 g Salz werden mit 150—200 ccm Wasser in einen 250 ccm-Kolben gespült, mit 25 ccm einer eingestellten Calciumsaccharatlösung zersetzt und der Kolben nach gehörigem Umschütteln auf 250 ccm aufgefüllt. Der entstandene voluminöse Niederschlag von Magnesia wird nach einiger Zeit durch ein Faltenfilter filtriert und vom Filtrat 50 ccm mit $n/_{10}$-Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator titriert.

Die Bereitung der Calciumsaccharatlösung geschieht am besten nach folgender Vorschrift: 450 g Ätzkalk und 450 g Zucker werden in 7 l Wasser gelöst. Nach $^1/_2$stündigem tüchtigen Schütteln läßt man den entstandenen Niederschlag während 2—3 Wochen absitzen, titriert dann die Lösung und versetzt sie mit weiteren 450 g Zucker. Die Lösung wird zweckmäßig bei Luftabschluß aufbewahrt und benutzt.

Bestimmung von Wasser im Chlorkalium. Man verfährt, wie bei der Wasserbestimmung in den Rohsalzen beschrieben ist, mit dem Unterschied, daß nur bei chlormagnesiumreichen Salzen die Überschichtung derselben mit Bleioxyd vorgenommen werden muß.

Bestimmung des Unlöslichen im Chlorkalium. Zur Feststellung der im Wasser unlöslichen Bestandteile des Chlorkaliums werden 10 g mit heißem Wasser gelöst und der Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt.

Die Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure wird in bekannter Weise ausgeführt.

2. Schwefelsaures Kali.

Allgemeine Bemerkungen über die Untersuchung von Kalisalzen mit hohem Schwefelsäuregehalt. Bei der Bestimmung des Kalis in Verbindungen mit hohem Schwefelsäuregehalt liegt, falls das Kali in Form von Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat abgeschieden werden soll, der Schwerpunkt des ganzen Untersuchungsganges in der Abscheidung der Schwefelsäure mittels Chlorbariumlösung. Bei der Platinmethode ist ein kleiner Rest (etwa 0,5% SO_3) nicht ausgefällter Schwefelsäure ohne nachteilige Wirkung, während — wie bereits bemerkt — ein Überschuß von Bariumchlorid wegen der Zersetzung des Bariumplatinchlorids durch Alkohol unter allen Umständen zu vermeiden ist. Bei der Überchlorsäuremethode hingegen ist ein kleiner Überschuß von Bariumchlorid ohne Einfluß auf das Analysenergebnis. Die Bedenken, welche gegen das in der Staßfurter Kaliindustrie gebräuchliche Verfahren der Ausfällung der Schwefelsäure mittels Bariumchlorid geltend gemacht werden, sind nicht berechtigt. Bei einiger Übung und Innehalten der weiter unten gegebenen Vorschrift ist es ein leichtes, ein genaues Abscheiden der Schwefelsäure herbeizuführen und richtige Ergebnisse zu erzielen. Um ein Niederreißen von Kali durch Bariumsulfat möglichst zu vermeiden, geschieht die Ausfällung in stark salzsaurer Lösung[1]).

[1]) 122 g $BaCl_2 . 2 H_2O$ mit 50 ccm konz. Salzsäure zu 1000 ccm aufgefüllt. Man achte auf etwaige Verunreinigung des Bariumchlorids durch Kalisalze.

Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia.

8,5 g (bzw. $2 \times 8{,}5$ g $= 17$ g) der fein zerriebenen Probe werden in einem 500 ccm-Kolben (bzw. in einem Liter-Kolben) unter Zusatz von 20 ccm (bzw. 30 ccm) konzentrierter Salzsäure mit etwa 350 ccm (bzw. 700 ccm) Wasser kochend gelöst. In die im Kochen zu haltende Salzlösung läßt man aus einer Glashahnbürette Bariumchloridlösung tropfenweise zufließen. Die Anzahl der zur Ausfällung der Schwefelsäure nötigen Kubikzentimeter Bariumchloridlösung ist annähernd aus der Art des zu untersuchenden Kalisalzes vorher zu bestimmen, so daß die größte Menge Bariumchlorid ohne Prüfung zugesetzt werden kann. Die letzten Kubikzentimeter läßt man vorsichtig zutröpfeln und prüft von Zeit zu Zeit, wie weit die Ausfällung vorgeschritten ist. Ob die Schwefelsäure gefällt ist, erkennt man mit großer Schärfe daran, daß ein Körnchen Bariumchlorid in der durch Absetzen des Bariumsulfatniederschlages geklärten Flüssigkeit keine Trübung erzeugt. Ist Schwefelsäure auch nur in ganz geringer Menge noch vorhanden, so bewirkt das hineinfallende Körnchen eine deutlich erkennbare Trübung, welche sich wie ein Schleier von oben nach unten durch die Flüssigkeit zieht. Ein kleiner Überschuß an Bariumchlorid verursacht keinen Fehler. Nach beendeter Ausfällung und Erkalten der Lösung wird der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und 20 ccm (= 0,34 g Salz) der filtrierten Lösung wie gewöhnlich mit der genügenden Menge Überchlorsäure weiterbehandelt. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 % Kali. Zu dem gefundenen Gehalt an Kali sind bei schwefelsaurem Kali (90—97 %) 0,2 % hinzuzurechnen, während bei schwefelsaurer Kalimagnesia eine Korrektion nicht erforderlich ist. Analysenspielraum: 0,3 % K_2O.

Die Nebenbestandteile des schwefelsauren Kalis bzw. der schwefelsauren Kalimagnesia (Magnesia, Kalk, Natron, Schwefelsäure, Chlorjon, Wasser und Unlösliches) werden in bekannter Weise bestimmt.

3. Kalidüngesalze.

Die Untersuchung der Kalidüngesalze unterscheidet sich nur unwesentlich von der des schwefelsauren Kalis. Enthalten sie einen großen Teil von in Salzsäure unlöslichen Bestandteilen, welche den Endpunkt beim Ausfällen der Schwefelsäure schwer erkennen lassen, so ist es ratsam, die salzsaure Lösung der Düngesalze vor dem Ausfällen zu filtrieren. Man verfährt sonst folgendermaßen:

a) Überchlorsäuremethode. 8,50 g werden in gleicher Weise wie unter 2 behandelt. Auch hier entspricht 1 mg $KClO_4$ 0,1 % K_2O. Analysenspielraum: 0,3 % K_2O.

Die Feststellung der übrigen Bestandteile der Kalidüngesalze geschieht in der mehrfach erwähnten Weise. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes ist auf einen eventuellen hohen Chlormagnesiumgehalt Rücksicht zu nehmen.

4. Mischdünger.

Hierzu gehören die Kalisuperphosphate und die organischen Mischdünger.

Kalisuperphosphat. 20 g Substanz werden zweimal mit etwa 150 ccm Wasser ausgekocht, auf 1 l aufgefüllt und vom Filtrat 200 ccm in der Siedehitze mit Bariumchlorid gefällt. Man fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion hinzu, kühlt ab, füllt auf 400 ccm auf, schüttelt und fällt 200 ccm des Filtrats kochend mit Ammoncarbonat, füllt abermals auf 400 ccm auf und filtriert. 200 ccm (= 1 g Substanz) des Filtrats werden in einer Platinschale eingedampft, bei 130—150° getrocknet und bis zur völligen Verflüchtigung der Ammonsalze schwach geglüht. Man nimmt mit heißem Wasser auf, filtriert und wäscht aus. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert und nach einigem Einengen, wie bei Kalirohsalzen angegeben, weiter behandelt.

Organische Kalidünger. 10 g Substanz werden in einer Platinschale verascht, der Rückstand mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure im $^1/_2$ l-Kolben etwa $^1/_2$ Stunde gekocht. Nach Erkalten wird verdünnt, nach Ausfällen mit Bariumchlorid aufgefüllt und filtriert. 50 ccm Filtrat werden mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammoncarbonat versetzt. Man läßt aufkochen, filtriert, wäscht aus, bringt die Lösung in die Platinschale und verfährt weiter wie oben bei Kalisuperphosphat angegeben.

Anhang.

Brom[1]).

Im Anschluß an die vorgenannten Kalisalze sei noch die Analyse eines der wichtigsten Nebenprodukte der deutschen Kali-Industrie, des Broms, besprochen. Als Ausgangsmaterial für seine Fabrikation dient die Endlauge aus der Chlorkalium-Fabrikation, die etwa 0,22 bis 0,30% Brom bzw. 2,8—4,0 g im Liter in Form von Bromid enthält. Der Gehalt im normalen Rohcarnallit beträgt 0,15—0,25%.

A. Rohstoffe.

1. Braunstein.

Ungefähr 5 g der pulverisierten Probe werden auf einem Uhrglase etwa 30 Minuten bei 110° getrocknet, dann ganz fein zerrieben und nochmals 10 Minuten getrocknet. Von der im Exsiccator erkalteten Masse wäge man ungefähr 0,2 g in einen Erlenmeyer-Kolben, versetze mit etwa 3—4 g Jodkalium (in 5 ccm Wasser) und genügend Salzsäure

[1]) Siehe Bokemüller in Posts chem. techn. Anal., Bd. I, 949 und Mitreiter, „Gewinnung des Broms“, Verlag von W. Knapp, Halle a. S., S. 43.

(spez. Gew. 1,124), schüttle ohne Erwärmung um, bis der Braunstein zersetzt ist, verdünne und titriere mit $n/_{10}$-Thiosulfat-Lösung. 1 ccm = 0,00435 g MnO_2.

2. Endlauge.

Zu ihrer Untersuchung sind folgende Methoden in Gebrauch:

Methode von Wense. Sie beruht darauf, daß ein Gemenge von Chlor und Brom beim Durchleiten durch eine Lösung von Kaliumjodid die äquivalente Menge Jod frei macht, die durch Titration leicht bestimmt werden kann, und daß ferner die angewandte Salzmenge durch den Ersatz des Jods durch Brom und Chlor an Gewicht verliert, was leicht durch Verdampfen eines Teils der Lösung festgestellt werden kann. Aus beiden Bestimmungen sind die Mengen von Brom und Chlor, die aus der Endlauge abgetrieben werden, leicht zu berechnen. Man verfährt nun folgendermaßen: 2 l Endlauge werden mit etwas mehr Chlorwasser, als zum Freimachen des Broms nötig ist, destilliert. Lauge sowohl wie Chlorwasser dürfen keine wesentlichen Mengen freier Säuren enthalten, um die Bildung von Salzsäure im Destillat zu verhindern. Nachdem alles Brom übergegangen ist, hört man mit Destillieren auf. In der Vorlage, mit kaltem Wasser gekühlt und in der sich von Anfang an eine Lösung von bekanntem (10 g) Jodkalium-Gehalt befindet, sammelt sich ein aus Chlor und Brom bestehendes Destillat. Nach Auffüllen desselben zu 500 ccm wird in einem aliquoten Teil (50 ccm) der Gehalt an freiem Jod durch Titration mit $n/_{10}$-Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt. Ein zweiter Teil der Lösung, wiederum 50 ccm, wird in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann im Trockenschrank bei 160—180° $^1/_2$ Stunde erhitzt, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

Die Berechnung der Analyse ergibt sich aus folgendem:

1 mg Brom bewirkt auf Jodide eine Gewichtsabnahme derselben um 0,5866 mg. Bedeutet nun:

J das durch Titration gefundene Gewicht des in der Vorlage gebildeten freien Jods,

D die Gewichtsabnahme des Kaliumjodids durch Aufnahme von Chlor und Brom,

C die Menge des Chlors und

B die Menge des von der Kaliumjodid-Lösung absorbierten Broms,

so bestehen die Gleichungen:

$$J = C + B + D \text{ und}$$
$$D = 0{,}5866\ B + 2{,}5773\ C, \text{ woraus folgt:}$$
$$C = 0{,}797\ D - 0{,}295\ J \text{ und}$$
$$B = 1{,}295\ J - 1{,}797\ D.$$

Zweite Methode. In ein Becherglas oder einen weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von 600—750 ccm Inhalt gebe man 20 ccm Endlauge unter Zusatz von etwa 80 ccm Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure. In einem zweiten gleich großen Gefäße löse man 4—5 g reines Chlorkalium in etwa 100 ccm Wasser. Zu beiden Flüssigkeiten lasse man

nun unter beständigem Umrühren und Schütteln genau je 300 ccm $n/_{10}$-Silberlösung fließen, lasse die Niederschläge sich klar absetzen (etwa 12 Stunden erforderlich!), bringe sie nach häufigem Dekantieren je in ein kleines, mit Asbestfilter versehenes gewogenes Filtrierrohr, wasche mit salpetersaurem Wasser nach und trockne nicht unter 3 Stunden bei 130°. Die Differenz zwischen den Gewichten des ersten und zweiten Silberniederschlages ($AgBr + AgCl$)—$AgCl$) multipliziert mit $50 \times 1{,}797$ ergibt die Gramme Br im Liter Endlauge.

Auch folgende Bestimmungsweise gibt genaue Ergebnisse: 20 ccm Endlauge werden nach Ansäuern mit Salpetersäure mit einer Lösung von etwa 8 g Silbernitrat gefällt. Nachdem der Niederschlag in bekannter Weise ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen ist, wird das in ihm vorhandene $AgBr$ durch Erhitzen im Chlorstrome in $AgCl$ übergeführt. Die Berechnung ist dieselbe wie oben.

Die Brom-Bestimmung im Carnallit ist der in der Endlauge durchaus ähnlich.

B. Zwischenprodukte.

1. Entbromte Lauge.

Zur Bestimmung des freien Broms titriere man 100 ccm nach Zusatz von Kaliumjodid-Lösung mit $n/_{10}$-Thiosulfat-Lösung. Um die Menge des gebundenen Broms zu ermitteln, werden 250 ccm Lauge in einem 500-ccm-Kolben bis zur gänzlichen Vertreibung des freien Broms gekocht, dann abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und 40 ccm der Lösung, wie bei der Brombestimmung in der Endlauge beschrieben, mit Silberlösung weiter behandelt.

2. Chlorlauge (Abfall-Lauge bei der Bereitung von Chlor aus Braunstein und Säure).

Das freie Chlor bestimmt man durch Versetzen von 50 ccm Lauge mit Kaliumjodid-Lösung und Titrieren mit $n/_{10}$-Thiosulfat-Lösung. Zur Bestimmung des gebundenen Chlors versetzt man 1 ccm Lauge mit Zinkstaub im Überschuß, kocht, filtriert und titriert mit $n/_{10}$-Silberlösung das Gesamtchlor.

Der Gehalt an freier Säure wird in der Weise festgestellt, daß man in 1—5 ccm Lauge das freie Chlor mit Kaliumjodid und Thiosulfat entfernt, dann durch Zusatz eines Überschusses von Jodat-Lösung und Titration mit Thiosulfat das aus dem Jodat entstandene Jod bestimmt.

Schwefelsäure wird nach Entfernen des Eisens mit Brom in ammoniakalischer Lösung mit Bariumchlorid bestimmt.

Um den Gehalt von Mangan und Eisen festzustellen, versetze man 1 ccm Lauge mit 20 ccm starker Salzsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und fälle mit Brom in solcher Menge, daß der Brom-Geruch deutlich wahrnehmbar ist. Nach Entfernen des überschüssigen Broms durch Kochen gebe man einige Tropfen Ammoniak hinzu und filtriere den schwarzbraunen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit

ammoniakhaltigem Wasser getrocknet, geglüht und als $Mn_3O_4 + Fe_2O_3$ gewogen wird.

Den Gehalt an Eisen allein findet man durch Behandeln von 10 ccm Lauge mit 20 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.), derselben Menge Ammoniak (0,91 spez. Gew.) und 25—50 ccm einer kochenden konzentrierten Lösung von Natriumacetat, kurzes Aufkochen und möglichst schnelles Filtrieren des Niederschlages, der nach Auflösen auf dem Filter mittels schwacher Salzsäure und Neutralisieren mit Ammoniak mit Natriumacetat gefällt wird, bis im Filtrat Mangan mit Brom nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Fällung des Eisens in der durch nochmaliges Lösen des Niederschlages in Salzsäure hergestellten Flüssigkeit geschieht zuletzt in bekannter Weise mit Ammoniak. Kalk und Magnesia bestimmt man in dem von der Mangan- und Eisen-Bestimmung herrührenden Filtrat wie gewöhnlich.

C. Endprodukte.

1. Brom.

Rohbrom enthält 2—5%, technisch reines Brom bis 0,25% Chlor.

Unter den Bestimmungsmethoden des Chlors ist eine von Kubierschky ausgearbeitete genau und schnell ausführbar. Nach ihr werden 25 ccm Brom mit 25 ccm Normal-Kaliumbromidlösung 5 Minuten geschüttelt, darauf in einem kalten Bade von konstanter Temperatur 5 Minuten gekühlt, nochmals 5 Minuten geschüttelt und wiederum gekühlt. Von der oberen klaren Flüssigkeit werden genau 10 ccm in einem tarierten, gut verschließbaren Gläschen gewogen. Bei Abwesenheit von Chlor hat die Kaliumbromidlösung so viel Brom aufgenommen, daß ihr spez. Gew. 1,227 beträgt; bei Gegenwart von Chlor ist die Lösung entsprechend leichter geworden. Die nachstehende Tabelle gibt die erforderlichen Zahlen.

25 ccm n-KBr + 25 ccm Br. Davon 10 ccm					
Spez. Gew.	g Cl	Proz. Cl	Spez. Gew.	g Cl	Proz. Cl
1,227	0,00	0 00	1,182	0,277	0,40
1,222	0,028	0,04	1,174	0,333	0,48
1,220	0,042	0,06	1,165	0,388	0,55
1,218	0,055	0,08	1,157	0,444	0,64
1,213	0,083	0,12	1,140	0,555	0,79
1,209	0,111	0,16	1,123	0,666	0,95
1,199	0,166	0,24	1,106	0,777	1,11
1,190	0,222	0,33	1,090	0,888	1,27

Bei Rohbrom nehme man nur 5 ccm Brom mit 50 ccm n-Bromkaliumlösung und multipliziere die entsprechende Zahl der Tabelle mit 10.

Der eben beschriebenen Methode gleich kommt eine zweite, von Kubierschky und Koelichen zur Betriebskontrolle geeignete Methode,

bei der ein genaues Aräometer vom spez. Gew. 3,00—3,150, dessen Skala (12 cm lang) 75 Teilstriche aufweist, und ein feines, in $^1/_{10}$° C geteiltes Thermometer von 15—35° zur Anwendung kommen. Die Berechnung der gesuchten Prozente Chlor ergibt sich aus dem gefundenen spez. Gewicht g und der Temperatur t aus der Formel:

$$\text{Proz. Chlor} = \frac{3{,}2 - g - 0{,}0033\ t}{0{,}0347}.$$

Eine für Cl-Gehalt bis 0,15% und Temperaturen von 15—20° ausgerechnete Tabelle erspart diese Berechnung.

Die Methode von Erchenbrecher besteht darin, daß zu je 25 ccm einer Lösung von 20,6 g chlorfreiem Bromnatrium oder 23,8 g Bromkalium im Liter 6 g Brom gesetzt werden. Die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Flüssigkeit wird durch Verdunsten auf einem Sandbade von dem überschüssigen Brom befreit, mit Wasser in eine Platinschale gespült und auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand glühe man schwach, lasse im Exsiccator erkalten und wäge. Das Gewicht ergibt dann mit Hilfe einer Tabelle, die für 6 g Brom mit 0,01 bis 1% Chlor-Gehalt berechnet ist, direkt den Chlor-Gehalt.

2. Bromeisen.

Zur Bestimmung des Broms im Bromeisen (hergestellt aus gereinigtem Brom) löse man 5 g in Wasser, säure mit Salpetersäure an und fälle mit einem Überschuß von Silbernitrat. Nachdem der Niederschlag in bekannter Weise ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen ist, erhitze man etwa 2 g im Chlorstrome. Die Berechnung ist dieselbe wie bei „Endlauge" angegeben. In anderer Weise kann man auch von einer filtrierten Lösung von Bromeisen (5 g auf 200 ccm aufgefüllt) 10 ccm mit 80—100 ccm Wasser verdünnen, nach Zusatz von zwei kleine Hornlöffel voll chlorfreien Zinkstaubs im bedeckten Glas 10—15 Minuten kochen, filtrieren und kalt mit $n/_{10}$-Silbernitrat-Lösung titrieren. Verbrauchte ccm $AgNO_3$-Lösung × 3,2 = % Br(+ Cl). Bei dem geringen nahezu konstanten Chlor-Gehalt des Bromeisens kann die Arbeitsweise, wenn es sich um die Untersuchung von Vorproben handelt, bedeutend vereinfacht werden, indem man 0,25 g Bromeisen in salpetersaurer Lösung mit $n/_{10}$-Silberlösung im Überschuß fällt und den Überschuß mit Rhodanammonium zurücktitriert. Die Bestimmung des Eisens im Bromeisen geschieht in der Weise, daß 0,5 g (verdünnte wäßrige Lösung) nach Ansäurung mit Salzsäure mit Brom oxydiert und nach Wegkochen des überschüssigen Broms mit Ammoniak gefällt werden.

3. Bromsalz.

Bromsalz besteht aus 1 Teil Natriumbromat und 5 Teilen Natriumbromid. Es enthält je nach dem Grade der Reinheit des zu seiner Herstellung verwandten Broms wechselnde Mengen Chlornatrium und etwas Natriumhydroxyd. Für die Untersuchung bereite man sich eine Lösung von 25 g Bromsalz zu 500 ccm. 100 ccm dieser Lösung mit $n/_{10}$-Salz-

säure titriert ergeben den Gehalt an NaOH. 10 ccm mit der berechneten Menge $n/_{10}$-H_2SO_4 neutralisiert und nach Verdünnung mit $n/_{10}$-$AgNO_3$ titriert zeigen die Prozente NaBr (+NaCl). Durch Sammeln des beim Titrieren erhaltenen Niederschlages von AgBr+AgCl auf einem gewogenen Filter, Trocknen bei 130° und Wägen erhält man die Prozente NaCl. Durch Titrieren weiterer 10 ccm obiger Lösung mit $n/_{10}$-Thiosulfat-Lösung nach Zusatz einer genügenden Menge Kaliumjodid und verdünnter Schwefelsäure ergibt sich der Gehalt an $NaBrO_3$. Der Gehalt an Wasser wird durch Trocknen des Bromsalzes auf einem Uhrglase bei 110° festgestellt.

II. Kalisalpeter (Konversionssalpeter).

A. Rohstoffe.

1. Natronsalpeter.

Die Analyse desselben ist S. 770 behandelt.

2. Chlorkalium.

Zur Darstellung von Kalisalpeter wird Chlorkalium mit einem Mindestgehalt von 80% und einem Höchstgehalt von so viel Magnesiumsalzen, als 0,5% Chlormagnesium entspricht, verwandt. Über Untersuchung desselben s. S. 1036.

B. Zwischenprodukte.

Die Untersuchungsmethode der festen Zwischenprodukte des halbraffinierten Kalisalpeters ist dieselbe wie die des Chilisalpeters, d. h. man bestimmt die Beimengungen: Wasser, Unlösliches, Chlornatrium, schwefelsaure Salze (selten oder nur in Spuren vorhanden), und der Rest wird als Kaliumnitrat berechnet.

Die Untersuchung der Salpeterlaugen ist etwas umständlicher und bezweckt hauptsächlich, festzustellen, ob die Laugen neutral sind, d. h. keinen einseitigen Überschuß an Natriumnitrat oder Chlorkalium enthalten. Zu dem Zwecke muß der Kali- und Salpetersäuregehalt bestimmt werden. Zur Kalibestimmung fälle man aus 20 ccm der Lauge in einem 250 ccm-Kolben die Schwefelsäure mit Bariumchlorid aus, fülle bis zur Marke auf und nehme 10 ccm des Filtrates zum Eindampfen mit der genügenden Menge Überchlorsäure. Das gefundene Kali wird als Kaliumnitrat berechnet.

Der Salpetersäuregehalt wird nach einer der bekannten Methoden ermittelt (s. S. 774). Der Befund an Salpetersäure wird auf Kaliumnitrat berechnet. Aus dem gefundenen Kali- und Salpetersäuregehalt ist nun leicht festzustellen, ob in den Laugen ein Überschuß an Natriumnitrat oder Chlorkalium vorhanden ist.

Eine Jodbestimmung in den Laugen nehme man in der Weise vor, daß man zu 20 ccm Lauge im Scheidetrichter (ungefähr 200—250 ccm

Inhalt) etwa 20 ccm Schwefelkohlenstoff zusetzt, durch geringe Mengen rauchender Salpetersäure oder Schwefelsäure das Jod in Freiheit setzt und durch Schütteln von dem Schwefelkohlenstoff aufnehmen läßt. Letzterer wird mit Hilfe eines zweiten Scheidetrichters mit Wasser ausgewaschen und dann direkt mit $n/_{10}$-Thiosulfatlösung titriert. Oder man fälle in 20 ccm Lauge das Jod durch Kupfersulfat als Kupferjodür, wasche letzteres mit heißem Wasser aus und bestimme das Jod durch Zersetzen mit Eisenoxydammoniakalaun und Schwefelsäure.

Das bei der Umsetzung von Chilisalpeter mit Chlorkalium entstehende Abfallsalz (Chlornatrium) enthält noch etwa 1—3% unzersetztes Chlorkalium und geringe Mengen Kaliumnitrat (0,25—0,75%), die sich durch Waschen nicht mehr entfernen lassen. Das Kali wird auf gewöhnliche Weise mit Überchlorsäure bestimmt. Zur Salpetersäurebestimmung werden 50 g des Abfallsalzes zu 500 ccm aufgelöst und 50 ccm der Lösung (= 5 g Salz) weiter verarbeitet.

C. Endprodukt (Kalisalpeter).

Der raffinierte Kalisalpeter soll bis auf einen kleinen Chlorgehalt frei von allen Beimengungen sein. Der Chlornatriumgehalt wird gewöhnlich mit 0,003% garantiert. Der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht über 0,25% betragen.

Die Prüfung des Kalisalpeters geschieht in folgender Weise:

Feuchtigkeit. 10 g Salpeter werden 2 Stunden lang bei 120—130° getrocknet.

Chlorid. 100 g Salpeter werden in Wasser gelöst, mit Silberlösung gefällt und der Niederschlag durch Wägung bestimmt, oder man vergleicht die entstandene Trübung mit einer solchen, die in einer Lösung von bekanntem Chlornatriumgehalt durch Titration mit Silberlösung hervorgerufen wird, wozu sich besonders das Nephelometer von Richards (Chem. Ztg. 31, 901; 1907) eignet.

Die Feststellung einer Verunreinigung durch unlösliche Bestandteile, Sulfate, Kalk, Magnesia und Natron (mit antimonsaurem Kali) wird in üblicher Weise ausgeführt. Man nehme nicht unter 100 g Salpeter zu jeder Bestimmung.

Ein etwaiger Gehalt an Perchlorat (Garantie von 0,1—0,5 g Höchstgehalt) wird nach einer der bei dem Chilisalpeter angegebenen Methoden festgestellt (s. S. 791).

Zur Prüfung auf Kaliumchlorat werden 10 g fein gepulverten Salpeters in einem Porzellantiegel, der durch kaltes Wasser gekühlt wird, mit 20—25 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure gerührt. Die Säure muß fortwährend vollständig farblos erscheinen und darf durchaus keine gelbe Färbung annehmen.

Jod. Die zuweilen in ganz geringen Mengen vorhandenen Jodverbindungen werden in England nach dem sogenannten Vapour test nachgewiesen. 3 g der zu prüfenden Substanz werden in ein trockenes, absolut sauberes Reagensglas von 14—15 mm lichtem Durchmesser

und 135—140 mm Länge eingefüllt. Etwa an den Wänden haften bleibende Substanz muß mit Filtrierpapier möglichst entfernt werden. 40 mm über der Substanz befindet sich der untere Rand des befeuchteten Testpapiers. Das Glas wird durch einen durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Durch die Bohrung ist ein Glasstab geführt, an dessen Ende sich ein Häkchen aus Platindraht zur Aufnahme des Teststreifens befindet. Der Teststreifen ist 2 cm lang und 1 cm breit, die obere Hälfte desselben wird mit einer Lösung von 1 Teil Glycerin, chemisch rein, und 1 Teil Wasser befeuchtet. Das so vorgerichtete Testrohr wird bei 71 bis 72° C in das Wasserbad eingesetzt. Die Temperatur muß während der ganzen Dauer des Versuchs auf der erwähnten Höhe gehalten werden. Der Versuch wird beendet, wenn die verlangte Testbeständigkeitsdauer erreicht, oder die charakteristische Färbung der Reaktion am Testpapier eingetreten ist, d. h. ein schwach gelber Streifen an der Grenze des trockenen und feuchten Teiles des Papiers. Bei längerem Stehenlassen des Testrohres im Wasserbad geht die schwach gelbe Farbe allmählich in braun bis tiefbraun über.

Zu bemerken ist noch, daß das Wasserbad bis fast unter dem Deckel mit Wasser gefüllt sein muß.

III. Pottasche.

A. Rohstoffe.

1. Chlorkalium.

(Siehe unter I., C., S. 1036.) Das aus Schlempekohle stammende Chlorkalium enthält noch größere Mengen von Sulfat und etwas Carbonat. Man bestimmt Kali, Chlor, Schwefelsäure und Alkalinität und berechnet daraus die einzelnen Bestandteile.

Auch bei dem aus Schlempekohle gewonnenen Sulfat, welches noch Chlorkalium, Kalium- und Natriumcarbonat enthält, werden die einzelnen Stoffe in gleicher Weise ermittelt, indem man Gesamtalkalinität, Schwefelsäure-, Chlorid- und Kaligehalt feststellt, Chlorjon und Schwefelsäure als Chlorkalium und Kaliumsulfat berechnet und das in ihnen enthaltene Kali vom Gesamtkali in Abzug bringt, den Rest als Kaliumcarbonat und die Differenz zwischen der dem Kaliumcarbonat entsprechenden Alkalinität und der Gesamtalkalinität als Natriumcarbonat in Rechnung stellt.

2. Schlempekohle.

Bei der stark hygroskopischen Eigenschaft der Schlempekohle ist zum Zerreiben der Probe eine angewärmte Reibschale zu verwenden.

Feuchtigkeit. Man füllt etwa 6—10 g der gepulverten Probe in ein vorher gewogenes Filtertrockenglas, verschließt dasselbe, wägt genau aus und trocknet bei 140° C bis zur Gewichtskonstanz.

Unlösliches. Zur Bestimmung des in Wasser Unlöslichen und des unorganischen Auslaugerückstandes wägt man 20 g der gepulverten

Substanz auf einem Uhrglase schnell, aber genau ab, schüttet dieselbe vorsichtig in ein großes Becherglas oder eine tiefe Porzellanschale, worin etwa 150 ccm heißes Wasser befindlich, kocht auf und erhitzt unter häufigem Umschwenken noch 15 Minuten lang. Die entstandene Lösung filtriert man heiß durch ein vorher bei 130° C getrocknetes und gewogenes Filter in einen 500 ccm-Kolben, gibt nochmals etwa 120 ccm kochendheißes Wasser auf den Rückstand, kocht auf, gießt die Lösung ab, spült den Rückstand auf das Filter, wäscht ihn mit kochendem Wasser bis nahe zur Marke, bzw. bis das Filtrat anfängt trübe zu laufen, aus, trocknet Filter mit Rückstand bei 120° C, bringt heiß in den Filtertrockner, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Mehrgewicht ist das gesamte in Wasser Unlösliche. Nachdem es gewogen, wird es vom Filter losgelöst, auf einer Seite einer großen Platinschale bis zur völligen Veraschung der kohligen Bestandteile mäßig geglüht und das Filter auf der anderen Seite der Schale für sich verascht. Der in der Schale verbliebene Glührückstand ist der unorganische Auslaugerückstand (Unorganisches), der Glühverlust das Organische.

Das erkaltete Filtrat (die Schlempekohlelösung) wird mit destilliertem Wasser genau zur Marke (500 ccm) aufgefüllt und dient, gut gemischt, zu allen weiteren Bestimmungen.

Alkalisalze. In vier mit kleinen Glasstäbchen versehenen und mit denselben gewogenen Porzellanschälchen werden je 25 ccm der vorstehenden Lösung (entsprechend je 1 g Schlempekohle) abgemessen, auf dem Wasserbade eingedampft und zuletzt mit den Glasstäbchen zur Trockne verrührt, schließlich noch einige Minuten unter Bedeckung mit einem vorher erwärmten Uhrglase über freier Flamme durchgeglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Das Mehrgewicht sind die gesamten Alkalisalze, deren Menge sich aus dem Durchschnitt der vier Bestimmungen ergibt. Die so erhaltenen Glührückstände werden weiter benutzt zur Ermittelung der Alkalinität, des Chlorkaliums und des Gesamtkaliums.

Alkalinität und Chlorkalium. Der Inhalt des einen Schälchens (entsprechend 1 g Schlempekohle) wird mit kaltem Wasser gelöst, in ein Becherglas gespült und mit Normal-Salpetersäure genau neutralisiert, unter Benutzung von Methylorange als Indicator. Die verbrauchten ccm multipliziert mit 6,91 ergeben die Prozente Alkalinität als K_2CO_3 berechnet.

Die neutralisierte Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, um etwa auftretenden Cyanwasserstoff auszutreiben, und nach dem Erkalten unter Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromat-Lösung mit $n/_{10}$-Silberlösung titriert.

Die verbrauchten ccm Silberlösung multipliziert mit 0,7456 ergeben direkt die Prozente KCl, mit 0,691 multipliziert die diesen Prozenten KCl entsprechenden Prozente K_2CO_3.

Kaliumsulfat und Schwefelkalium. a) Gesamt-Kaliumsulfat (aus dem gesamten Schwefelgehalte). 25 ccm des unter „Un-

lösliches" erhaltenen Filtrats (1 g Schlempekohle) werden in einem Becherglase mit etwa 75 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von überschüssigem Bromwasser erhitzt und etwa $^1/_4$ Stunde lang im Kochen erhalten. Die Flüssigkeit muß dann noch überschüssiges Brom enthalten. Darauf wird mit Salzsäure übersättigt, so lange erhitzt, bis der Geruch nach Brom vollständig verschwunden ist, und Bariumchloridlösung hinzugefügt, welche in einem Reagensrohr vorher zum Kochen erhitzt war. — Die erhaltenen mg $BaSO_4 \times 0{,}7465$ ergeben die Prozente K_2SO_4 (sämtliche Schwefelverbindungen als K_2SO_4 berechnet), die mg $BaSO_4 \times 0{,}592$ die diesem Gesamt-Kaliumsulfat entsprechende Menge K_2CO_3.

b) Kaliumsulfat. Aus 25 ccm der unter „Unlösliches" erhaltenen Lösung (entsprechend 1 g Schlempekohle) wird nach Ansäuern mit Salzsäure (ohne vorherigen Bromzusatz) die Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt. — Die erhaltenen mg $BaSO_4 \times 0{,}7465$ geben die Prozente des als Sulfat in der Schlempekohle enthaltenen Kaliumsulfats, die mg $BaSO_4 \times 0{,}592$ die diesem K_2SO_4 entsprechende Menge K_2CO_3.

c) Berechnung des Schwefelkaliums. Zieht man von den nach a) erhaltenen mg $BaSO_4$ die nach b) erhaltenen mg $BaSO_4$ ab und multipliziert die Differenz mit 0,4724, so erhält man die Prozente K_2S, durch Multiplikation der Differenz mit 0,592 die diesem K_2S entsprechenden Prozente K_2CO_3.

Kaliumphosphat. In 250 ccm des nach „Unlösliches" erhaltenen Filtrats (= 10 g Schlempekohle) wird nach Übersättigen derselben mit Salpetersäure und Zusatz von etwa 10 g Ammoniumnitrat die Phosphorsäure mittels Zusatzes einer Lösung von molybdänsaurem Ammon ausgeschieden und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. — Die erhaltenen mg $Mg_2P_2O_7 \times 0{,}1907$ ergeben die Prozente K_3PO_4, die Prozente $K_3PO_4 \times 0{,}9765$ die entsprechende Menge K_2CO_3.

Kaliumcarbonat. Der Glührückstand einer der unter „Alkalisalze" erwähnten Calcinierschälchen (die Alkalisalze aus 1 g Schlempekohle enthaltend) wird mit heißem Wasser in einen 100 cm-Kolben gespült, mit Salzsäure angesäuert und mit so viel Bariumchloridlösung versetzt, daß ein geringer Überschuß von $BaCl_2$ vorhanden ist. Nach Zusatz der Bariumchloridlösung wird 5 Minuten im Kochen erhalten und mindestens 3 Stunden stehen gelassen, dann zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat werden 20 ccm (= 0,2 g Schlempekohle) in einem Porzellanschälchen mit der genügenden Menge Überchlorsäure wie bekannt eingedampft und weiter behandelt. Die gefundenen mg $KClO_4 \times 0{,}4987$ ergeben die Prozente Gesamt-K_2CO_3. Von diesen Prozenten Gesamt-K_2CO_3 werden die den Prozentgehalten an KCl, Gesamt-K_2SO_4 und K_3PO_4 entsprechenden Mengen K_2CO_3 abgezogen. Der Rest ist der Prozentgehalt K_2CO_3, welcher in der Schlempekohle enthalten ist.

Berechnung des Natriumcarbonats. Addiert man zu dem Prozentgehalt an K_2CO_3 den für KCl, Gesamt-K_2SO_4 (nicht $K_2SO_4 + K_2S$, da in den gewogenen calcinierten Alkalisalzen das K_2S bereits als K_2SO_4 enthalten ist) und K_3PO_4 und zieht die so erhaltene Summe (den

Prozentgehalt an sämtlichen Kalisalzen) ab von dem unter „Alkalisalze“ ermittelten Prozentgehalt an Alkalisalzen, so ergibt die Differenz (Alkalisalze — Kalisalze) den Prozentgehalt an Na_2CO_3.

B. Zwischenprodukte.

Carbonatierte Lauge.

Vgl. unter Soda S. 921.

C. End- und Nebenprodukte.

1. Reinere Pottasche (96—98%).

Die zu untersuchende Probe wird möglichst schnell in einer vollständig trockenen, am zweckmäßigsten eisernen Reibschale gleichmäßig gemischt bzw. zerrieben, in trockene Gläser gefüllt und sofort fest verschlossen. Korkstopfen werden am besten durch heißes Paraffin luftdicht gemacht, da selbst unter Lackverschluß die Muster nach längerer Zeit etwas Feuchtigkeit anziehen.

Feuchtigkeit. Man erhitze 10 g der Probe in einem Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz.

Unlösliches (in Wasser). 10 g Pottasche werden in einem Becherglase gelöst und erwärmt, das Unlösliche auf einem kleinen Filter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, eingeäschert und gewogen. Man kann auch das Unlösliche auf einem gewogenen Filter sammeln und bei 100° trocknen.

Chlorkalium. Zur Chlorjonbestimmung werden 2 g, bei sehr reiner Pottasche 10 g, in einem Becherglase vorsichtig mit Salpetersäure unter Zufügung eines Tropfens Methylorangelösung neutralisiert und mit $n/_{10}$-Silberlösung (Kaliumchromat als Indicator) titriert. Der Umschlag ist nur dann scharf, wenn die zu titrierende Lösung eher eine Spur alkalisch als sauer erscheint. Der richtige Punkt wird nach einiger Übung leicht getroffen.

Kaliumsulfat. 10 g Pottasche werden in Salzsäure gelöst, filtriert, zum Sieden erhitzt und in bekannter Weise mit Bariumchlorid weiter behandelt.

Kaliumsilikat. 5 g der Probe werden in Wasser gelöst und filtriert, das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht und in einer Platinschale zur staubigen Trockne eingedampft und zerrieben. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und erwärmt, dann mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltriert und wie bekannt bestimmt.

Gesamtalkalinität. 5 g Pottasche werden genau abgewogen, in einem 500 ccm-Kolben gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. 25 ccm = 0,25 g werden nun mit $n/_{10}$-Salzsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung (1 g Methylorange auf 1 l Wasser) in der Kälte titriert. Man kann den Punkt der Sättigung sehr scharf treffen, wenn man beim tropfenweisen Zusetzen der Salzsäure das eben beginnende Übergehen

der gelben Lösung in ein etwas lebhafteres Rosa als Endpunkt der Reaktion ansieht. Die Titersalzsäure wird genau mit chemisch reiner Pottasche, welche völlig entwässert war, in derselben Weise eingestellt.

Natriumcarbonat. Die Bestimmung des Natriumcarbonatgehalts der Pottasche wird in der Weise ausgeführt, daß man die Carbonate durch Eindampfen mit Salzsäure in die entsprechenden Chloride überführt und in diesen den Chlornatrium-Gehalt nach der auf S. 1036 gegebenen Vorschrift feststellt.

Fresenius hat gelegentlich einer Untersuchung der vom Salzbergwerk Neustaßfurt fabrizierten Pottasche (96—98% mit 0,11% Na_2CO_3) auf Natriumcarbonat folgende Wege eingeschlagen:

a) 50 ccm Pottaschelösung, entsprechend 1 g Substanz, wurden mit Salzsäure angesäuert und die vorhandene Schwefelsäure mit einer berechneten Menge Bariumchlorid ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft. Die Chloralkalien wurden nach schwachem Glühen gewogen. Hierauf wurde das Kali in bekannter Weise mit Platinchlorid abgeschieden, das Kaliumplatinchlorid abfiltriert und ausgewaschen, das erhaltene Filtrat samt Waschflüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand im Wasserstoffstrome gelinde geglüht und mit Wasser ausgezogen. Die erhaltene Lösung wurde mit etwas Platinchlorid versetzt und noch eine kleine Menge Kaliumplatinchlorid abgeschieden. Filtrat und Waschwasser wurden wieder verdampft, der Rückstand reduziert, mit Wasser ausgezogen, die Lösung in einem Platinschälchen verdampft und das Chlornatrium nach schwachem Glühen gewogen. Dasselbe erwies sich als frei von Baryt. Die Reinheit der benutzten Reagenzien wurde durch einen blinden Versuch bestätigt.

b) 10 g Pottasche wurden in Wasser gelöst, mit einer berechneten Menge chemisch reiner Weinsteinsäure neutralisiert und hierauf nochmals die gleiche Menge Weinsteinsäure unter Umrühren hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde der abgeschiedene Weinstein abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden auf ein kleines Volumen eingedampft, der sich hierbei abscheidende Weinstein wurde nach kurzem Stehen abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde gelinde geglüht, in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure vorsichtig mit Bariumchlorid ausgefällt und das überschüssige Bariumsalz mit kohlensaurem Ammon entfernt. Filtrat samt Waschwasser wurden in einer Platinschale verdampft, der Rückstand schwach geglüht, in Wasser gelöst, mit Platinchlorid das Kali abgeschieden und im Filtrat das Natron wie bei Methode a) bestimmt.

Bei Berechnung der Analyse wird so verfahren, daß die vorhandene Schwefelsäure, Kieselsäure und das Chlorjon an Kali bzw. Kalium gebunden werden, und vorhandenes Natron als Natriumcarbonat berechnet wird. Die dem gefundenen Natriumcarbonat und Kaliumsilicat äquivalente Menge Kaliumcarbonat wird von der Gesamtalkalinität

abgezogen und der Rest derselben als Kaliumcarbonat in Rechnung gestellt.

In der Fabrikpraxis wird (zur Kontrolle des Betriebes) bei Feststellung der Alkalinität einer Pottasche direkt eine Menge von 2,5 g mit Salzsäure titriert. Man zieht überhaupt, wenn man an schnelles und dabei genaues Wägen gewöhnt ist, vor, lieber zu jeder einzelnen Bestimmung die erforderliche Menge Substanz abzuwägen, als daß man bestimmte Mengen auf ein bestimmtes Volumen bringt und davon die erforderliche Menge abmißt; man hat dabei auch den Vorteil, sich die für schnelles Arbeiten geeignetste Konzentration der Lösungen usw. selbst wählen zu können.

2. Unreinere, Melassen- oder Schlempekohlenpottasche.

Diese Pottaschen enthalten außer den vorstehend angeführten Bestandteilen, welche auch hier in derselben Weise bestimmt werden, in der Regel noch Kaliumphosphat, welch letzteres dann immer auf den Ursprung der betreffenden Pottasche schließen läßt. Ferner kommen vor: Kaliumhydroxyd (Ätzkali), verschiedene Schwefel- und Cyanverbindungen.

Phosphorsäure. 5 g der Probe werden in Salpetersäure gelöst, filtriert und erwärmt, dann mit Ammoniummolybdat ausgefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur in bekannter Weise ausgefällt, geglüht und gewogen.

Über Feststellung von Kaliumhydroxyd, Schwefel- und Cyanverbindungen siehe unter Schlempekohle und Rohsodalaugen.

3. Hydratisierte Pottasche.

Die Untersuchung derselben erfolgt in gleicher Weise wie die der reineren Pottasche.

Namenverzeichnis.

Sachverzeichnis.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.-G., Würzburg.

Inhalt des Gesamtwerkes.

I. Band.

II. Band.

III. Band.

IV. Band.

Jeder Band enthält ein Namen- und Sachverzeichnis, der Schlußband außerdem ein Gesamtverzeichnis.

Lunge-Berl

Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie

Herausgegeben von

Dr. E. Berl

ord. Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Techn. Hochschule zu Darmstadt

Sechste, umgearbeitete Auflage

Mit 16 Textfiguren und einer Gasreduktionstafel

1921. Gebunden Preis M. 64.—

Vorwort:

Die erste Auflage dieses Buches erschien im Jahre 1883 durch Zusammenarbeit von G. Lunge mit einer vom Verein Deutscher Sodafabrikanten gewählten Kommission. Schon die nächste Auflage wurde allein von Lunge besorgt, der sich, von der vierten Auflage angefangen, mit dem derzeit alleinigen Herausgeber vereinigte. Die vorliegende sechste Auflage erscheint zum ersten Male ohne die Mitarbeit Lunges. Seiner über mehr als vier Jahrzehnte erstreckten Arbeit ist es zu danken, daß wenigstens zum Teile jene Übereinstimmung in den Analysenmethoden der anorganisch-chemischen Großindustrie hergestellt wurde, welche für Handel und Industrie von grundlegender Bedeutung ist. Eine große Zahl der heute angewandten Schiedsmethoden rührt von Lunge her.

Der Herausgeber hat die Grundsätze, welche seit der ersten Auflage des Buches vertreten wurden, auch weiter beibehalten. Für die Auswahl der Zahlenwerte ist besondere Sorgfalt verwendet worden. Die Tabellen im ersten Teil des Buches sind sorgfältig durchgesehen und durch neue ergänzt. Auch im Texte befinden sich eine große Reihe Verbesserungen und Zusätze gegenüber den früheren Auflagen.

Möge das Werkchen im Fabrikbetrieb, dann aber auch im Hochschullaboratorium jenen Platz behaupten, den es bisher eingenommen hat.

Aus dem Inhalt:

Allgemeiner Teil: Tabellen.

Spezieller Teil: I. Brennmaterialien, Feuerungen, Dampfkessel. — II. Schwefelsäurefabrikation. — III. Sulfat- und Salzsäurefabrikation. — IV. Chlorkalkfabrikation usw. — V. Sodafabrikation. — VI. Schwefelregeneration aus Leblanc-Sodarückständen. — VII. Salpetersäurefabrikation. — VIII. Flußsäurefabrikation. — IX. Kaliindustrie. — X. Ammoniakfabrikation. — XI. Leuchtgasfabrikation. — XII. Calciumkarbid und Acetylen. — XIII. Untersuchung der Rohmaterialien und Fabrikate der Düngerfabriken. — XIV. Tonerdepräparate. — XV. Zementindustrie. — XVI. Bereitung der Normallösungen. — XVII. Herstellung von Durchschnittsmustern. — XVIII. Vergleichung der verschiedenen Aräometergrade. — Alphabetisches Sachregister.

Der Betriebs-Chemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Dr. **Richard Dierbach**, Fabrikdirektor. Dritte, teilweise umgearbeitete und ergänzte Auflage von Dr.-Ing. **Bruno Waeser**, Chemiker. Mit 117 Textfiguren. 1921. Gebunden Preis M. 69.—

Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. **Hantzsch**, Leipzig, und Prof. Dr. G. **Reddelien**, Leipzig. Erscheint im August 1921.

Handbuch der Seifenfabrikation. Nach dem Handbuch von Dr. C. Deite völlig umgearbeitet und neu herausgegeben von Dr. W. **Schrauth**, Privatdozent an der Universität Berlin, Direktor der Tetralin-Gesellschaft. Fünfte Auflage. Mit 171 Textfiguren. 1921. Gebunden Preis M. 120.—

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Unter Mitarbeit hervorragender Fachgelehrter herausgegeben von A. **Heffter**, Professor der Pharmakologie an der Universität Berlin. In drei Bänden. Zuerst erschien: Zweiter Band, 1. Hälfte. 589 Seiten mit 98 Textabbildungen. 1920. Preis M. 48.—*

Technologie der Holzverkohlung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten. Von Direktor **M. Klar**. Unveränderter Neudruck der zweiten, vermehrten und verbesserten Auflage. Mit 49 Textfiguren. 1921. Preis M. 86.—; gebunden M. 94.—

Die Chemie des Fluors von Dr. **Otto Ruff**, o. Professor am anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Mit 30 Textfiguren. 1920. Preis M. 14.—*

Landolt Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter und mit Unterstützung der Preußischen Akademie der Wissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. **Richard Börnstein**, Berlin, und Prof. Dr. **Walther A. Roth**, Greifswald. Unveränderter Neudruck. 1920. In Moleskin gebunden Preis M. 360.—*

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage, die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von **Bernhard Prager** und **Paul Jacobson**. Unter ständiger Mitwirkung von Paul Schmidt und Dora Stern.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung. — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen. 1918. Preis M. 75.—; geb. M. 130.— (einschl. Teuerungszuschlag)

Zweiter Band: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren. 1920. Preis M. 78.—; geb. M. 120.— (einschl. Teuerungszuschlag)

Dritter Band: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. 1921. Preis M. 316.—; geb. M. 358.—

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt von Prof. Dr. **P. Friedländer**, Karlsruhe.

I. Teil.	1877—1887.	Unveränderter Neudruck. 1920.	Preis M. 120.—*
II. Teil.	1887—1890.	Unveränderter Neudruck. 1920.	Preis M. 270.—*
III. Teil.	1890—1894.	2. unveränderter Neudruck. 1920.	Preis M. 480.—*
IV. Teil.	1894—1897.	Unveränderter Neudruck. 1920.	Preis M. 600.—*
V. Teil.	1897—1900.	Unveränderter Neudruck. 1920.	Preis M. 180.—*
VI. Teil.	1900—1902.	Unveränderter Neudruck. 1920.	Preis M. 270.—*
VII. Teil.	1902—1904.	Unveränderter Neudruck. 1921.	Preis M. 360.—
VIII. Teil.	1905—1907.	Unveränderter Neudruck. 1921.	Preis M. 620.—
IX. Teil.	1908—1910.	Unveränderter Neudruck. 1921.	Preis M. 600.—
X. Teil.	1910—1912.	Unveränderter Neudruck. 1921.	Preis M. 660.—
XI. Teil.	1912—1914.	Unveränderter Neudruck. 1921.	Preis M. 600.—
XII. Teil.	1914—1916.	1917.	Preis M. 72.—

* **Hierzu Teuerungszuschläge.**